

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-041229

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C09J175/04
C08G 18/62
C08G 18/79
C09J 7/02
C09J133/14

(21)Application number : 2001-231184

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 31.07.2001

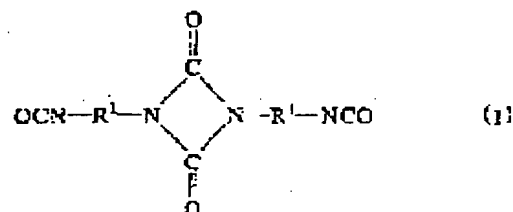
(72)Inventor : MIYAZAKI HIDEKI
EBATA NORIMITSU
NAKAGAWA NOBUO
UEMAE MASAMI

(54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION FOR FILM FOR PROTECTING SURFACE OF OPTICAL MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pressure-sensitive adhesive composition used for a film for protecting the surface of an optical member, having high surface protective capability, freedom from adhesive layer defects such as blistering, tunneling and exfoliation, and the ease of peeling.

SOLUTION: The pressure-sensitive adhesive composition contains as the essential constituents an acrylic copolymer (A) containing at least a hydroxy group as a reactive functional group and having a glass transition temperature (T_g) of -30° C or lower, and a polyisocyanate compound (B) derived from two or more aliphatic isocyanates including a bifunctional isocyanate compound (b1) of general formula 1 (wherein R¹ is a 4-8C alkylene group).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES

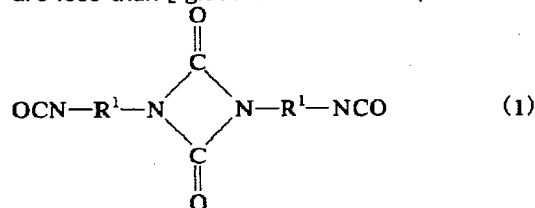
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Following (A) and (B) : (A) Acrylic copolymer; and (B) which hydroxyl is contained at least as a reactant functional group, and are less than [glass-transition-temperature (Tg)-30 degree C] The following structure expression (1), [Formula 1]



It is the pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films characterized by coming to contain poly isocyanate compound; containing the bifunctional isocyanate compound (b1) which has (R1 expresses the alkylene group of carbon numbers 4-8 here) originating in two or more sorts of aliphatic series isocyanates as an indispensable component.

[Claim 2] The pressure sensitive adhesive constituent according to claim 1 whose acrylic copolymer (A) is the thing which comes to copolymerize acrylic ester or acrylic ester, and methacrylic ester a total of 50% of the weight or more based on the weight of this acrylic copolymer (A).

[Claim 3] the weight average molecular weight (Mw) of an acrylic copolymer (A) — 300,000 or more — it is — and the ratio of weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) — the pressure sensitive adhesive constituent according to claim 1 whose molecular weight distribution expressed with Mw/Mn are 15 or less.

[Claim 4] The pressure sensitive adhesive constituent according to claim 1 with which an acrylic copolymer (A) contains a carboxyl group further.

[Claim 5] An acrylic copolymer (A) is following monomer (a1) - (a4) (a1), the following general formula (2), $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOR}_1$ It is shown by (2) and (R1 expressing a straight chain or branched chain alkyl group of carbon numbers 4-10 here). Acrylic ester whose glass transition temperature (Tg) of the homopolymer is -50 degrees C or less 50 - 99.5 % of the weight, (a2) Monomer which has hydroxyl in intramolecular 0.5 - 10 % of the weight (a3), Monomer which has a carboxyl group in intramolecular 0 - 5 % of the weight (a4), above-mentioned - (a3) and an above-mentioned monomer (a1), and copolymerization are possible. Comonomers other than this monomer (a1) - (a3) Pressure sensitive adhesive constituent according to claim 1 which is the thing which comes to copolymerize [however, a monomer (a1) - (a4) the sum total being made into 100 % of the weight] zero to 49.5% of the weight.

[Claim 6] The pressure sensitive adhesive constituent according to claim 5 whose monomer (a2) containing hydroxyl is hydroxyl content (meta) acrylic ester.

[Claim 7] The pressure sensitive adhesive constituent according to claim 6 whose hydroxyl content acrylic ester is 4-hydroxy butyl acrylate.

[Claim 8] The pressure sensitive adhesive constituent according to claim 5 whose monomer (a3) containing a carboxyl group is carbon numbers 3-5alpha, beta-partial saturation Monod, or a G carboxylic acid.

[Claim 9] The pressure sensitive adhesive constituent according to claim 1 the range of whose content of the poly isocyanate compound (B) is 0.1-6Eq to 1Eq of reactant functional groups in an acrylic copolymer (A).

[Claim 10] The pressure sensitive adhesive constituent according to claim 1 whose aliphatic series poly isocyanate compounds (b2) other than the bifunctional isocyanate compound (b1) in the poly isocyanate compound (B) are one or more sorts of two functionality, and/or a trifunctional poly isocyanate compound.

[Claim 11] The pressure sensitive adhesive constituent according to claim 10 the range of whose equivalent ratio (b1/b2) of the bifunctional isocyanate compound (b1) and aliphatic series poly isocyanate compound (b2) which are used is 0.01-10.

[Translation done.]

*NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a thing about the pressure sensitive adhesive constituent for protection films used for primary protection of optical member front faces, such as a liquid crystal display panel. In detail The acrylic copolymer of the specific glass-transition-temperature (T_g) range which contains hydroxyl at least as a reactant functional group (A), And it is related with the pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films which contains the poly isocyanate compound (B) containing 2 functionality isocyanate compound (b1) which has a specific chemical structure type originating in two or more sorts of aliphatic series isocyanates as an indispensable component.

[0002]

[Description of the Prior Art] The liquid crystal display panel is used in recent years as screen-display equipments, such as various kinds of information related equipments, for example, a word processor, and a notebook sized personal computer, from that it is a thin light weight, there being little power consumption and ending, etc. Optical members, such as a polarizing plate and a phase contrast plate, are used for such a liquid crystal display panel with the glass cell (liquid crystal cell) which connoted the liquid crystal which is a body. The polarizing element which a polarizing plate usually becomes from a polyvinyl alcohol (PVA) film among these optical members, It is constituted by the protective layer which consists of a saponified triacetyl cellulose (TAC) film stuck on both sides of this polarizing element in order to hold the mechanical strength. Moreover, a polarizing plate is protected from a blemish or contamination, and in order to give the function according to the application further, the stratum functionale is formed in the near front face used as the liquid crystal display panel transverse plane of this polarizing plate in many cases. The anti glare layer which forms detailed irregularity in a front face in order to reflect the fluorescent lamp to a polarizing plate etc. to this stratum functionale, to diffuse a lump image and to give that indication legible; there is anti reflection layer, which controls outdoor daylight reflection in the front face of the rebound ace court layer; polarizing plate which makes surface hardness of a polarizing plate high and gives abrasion-proof nature, and gives an indication legible. And the polarizing plate is stuck on the liquid crystal cell through the pressure sensitive adhesive.

[0003] While these optical members usually pass through each process, such as blanking, inspection, transportation, and assembly of a liquid crystal display panel, further, adhesion covering is carried out, it is formed as a long optical member layered product with a surface-protection film, and exfoliation removal of the surface-protection film is carried out from an optical member after those processes in the phase in which the surface protection became unnecessary so that the front face may be polluted or it may not be damaged. in addition — like the erector of a liquid crystal display panel — etc. — **** — it also often comes out that heating pressure treatment called autoclave processing is performed for the purpose of stabilization of the adhesion condition of an optical member and a liquid crystal cell, there is, and in order to cancel further distortion produced in this autoclave processing if needed, aging processing is carried out at a certain amount of elevated temperatures, such as 90 etc. degrees C, for several hours.

[0004] While the surface protection of an optical member is needed for such a surface-protection film While having pasted the front face at extent which does not produce a gap on the front face of this member, or does not drop out of a front face It is required that inside of an adhesives layer, such as and and blistering transparent to altitude, tunneling, and separation, and the interface of this adhesives layer and an optical member should not have a defect so that trouble may not be caused to various kinds of inspection, such as engine performance of liquid crystal. In the front face of the optical member of the part in case such a defective part exists, KUMORI and contamination have occurred in many cases. And to be able to exfoliate easily is required so that neither an optical member nor a liquid crystal cell may be damaged by distortion accompanying exfoliation on the occasion of exfoliation of this film from an optical member, and so that un-arranging [of an optical member exfoliating] may not arise from a liquid crystal cell.

[0005] Although generating of the above-mentioned blistering, tunneling, separation, etc. originates in the gas from the interior, such as a polarizing plate which has hygroscopicity and moisture permeability, surface moisture, etc. or originates in contraction of a surface-protection base film etc. with heating in the erector of a liquid crystal display panel degree etc. In the case of the polarizing plate which prepared the layer which has detailed irregularity, such as an anti glare layer, especially in the front face, the degree to front faces of the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, such as this anti glare layer, which gets wet becomes a problem. When this **** is insufficient, the air by which endocyst was carried out expands by autoclave processing etc., and produces blistering between the anti glare layer of a polarizing plate, and the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film. moreover, in the autoclave processing under pressurization, though the pressure sensitive adhesive is damp in extent with which blistering is not checked by looking, it also often comes out that expand with discharge and heating of a pressure, and the minute bubble of the compressed air serves as blistering, and appears in the continuing elevated-temperature aging processing. Moreover, especially when the adhesive strength to the optical member of this adhesives layer is too weak, it is easy to produce blistering, tunneling, separation, etc.

[0006] Moreover, when many of conventional surface-protection films have the adhesive property of extent sufficient for the surface protection of an optical member at the above-mentioned processing process, There is an inclination for the adhesive strength at the

time of raising the adhesive strength to the optical member with time, and exfoliating to become high too much, and the working efficiency for exfoliation may even produce un-arranging, such as turbulence of the orientation of an optical member or a liquid crystal cell, and expansion of a cel gap, by distortion accompanying [it is bad and] the upper exfoliation. To extent which adhesive strength tends to go up especially in the polarizing plate which prepared the above-mentioned anti glare layer etc., and blistering does not produce by aging processing etc. especially, when **** is enough Generally the big exfoliation force will be applied rather than it can set at the exfoliation rate which is in the inclination for adhesive strength to become high too much, and is further performed by manual exfoliation on the occasion of exfoliation of a surface-protection film in many cases, for example, is used for the usual trials, such as a part for 300mm/.
 [0007] In order to cancel some of these some of [one or], many proposals are known from the former. For example, while having moderate adhesion and the outstanding removability, the surface-protection film using a binder constituent and it aiming at neither blistering nor tunneling arising is indicated by JP,9-208910,A. The carbon number of an alkyl group uses the acrylic-acid alkyl ester of 1-9 as a principal component, and the binder in this proposal comes to carry out the amount combination of specification of the cross linking agents, such as an isocyanate system, at the partial saturation monomer which contains a hydroxyl group and/or a carboxyl group in this and which can be copolymerized, and the acrylic copolymer with which the carbon number of an alkyl group comes to carry out the amount copolymerization of specification of the acrylic-acid (meta) alkyl ester and the reactant emulsifier of 16-22, respectively.

[0008] However, with the surface-protection film using the binder of the above-mentioned proposal, although it was possible surely to have controlled generating of blistering or tunneling, it was hard to say that removability is still not necessarily enough, and it became clear that it will become so big that the exfoliation force cannot present practical use when the polarizing plate which has an anti glare layer especially as adherend is used.

[0009] Furthermore, to JP,2001-33624,A Not exfoliating from an optical member by environmental variations, such as temperature and humidity, and satisfying the fundamental engine performance in which exfoliation separation can be carried out from an optical member without the paste remainder, at the time of exfoliation It is a surface-protection film aiming at obtaining the surface-protection film which can carry out exfoliation separation without damage on an optical member, or the exfoliation from a liquid crystal cell easily after heat-treatment of aging etc. In 180-degree exfoliation, the surface-protection film whose adhesive strength of 80-degree-C neglect is less than 1.3 times of the adhesive strength of ordinary temperature neglect is indicated by part for 300mm/in exfoliation rate. The acrylic binder which becomes the example of this 2nd proposal from the tetrafunctional epoxy cross-linking agent 3 weight section to the acrylic copolymer 100 weight section of 2-ethylhexyl acrylate / vinyl acetate / acrylic-acid =54.1/43.2/2.7 (% of the weight) is indicated.

[0010] However, according to the result of supplementary examinations, such as this invention person, to be sure by the adhesion test using the stainless steel plate as adherend, the adhesive strength of 80-degree-C neglect had become less than 1.3 times of the adhesive strength of ordinary temperature neglect, but the binder of the proposal of the above 2nd When the polarizing plate which has an anti glare layer was used for a front face as adherend and aging processing was performed at 90 degrees C after autoclave processing for 2 hours, it became clear that the problem of much blistering occurring was between a polarizing plate front face and a surface-protection film.

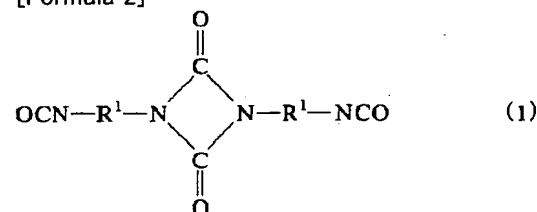
[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention person etc. has done amelioration research of an acrylic pressure sensitive adhesive, in order to solve the trouble which the pressure sensitive adhesive constituent for said conventional optical member surface-protection films has. Consequently, For example, copolymerized 4-hydroxy butyl acrylate and an acrylic acid to make 2-ethylhexyl acrylate into a subject. the ratio of weight-average-molecular-weight (Mw) about 600,000 weight average molecular weight (Mw), and number average molecular weight (Mn) — to the acrylic copolymer which has the molecular weight distribution which are Mw/Mn 10 [about] The bifunctional isocyanate compound (b1) which has the specific molecular structure is included. The acrylic pressure sensitive adhesive constituent obtained by blending the poly isocyanate compound originating in two or more sorts of aliphatic series isocyanates It found out that it was the outstanding pressure sensitive adhesive constituent which can solve the aforementioned technical problem entirely, research was advanced further, and this invention was completed.

[0012]

[Means for Solving the Problem] if this invention is followed — following (A) and (B): (A) Acrylic copolymer; which hydroxyl is contained at least as a reactant functional group, and is less than [glass-transition-temperature (Tg)-30 degree C], and [0013] (B) The following structure expression (1), [0014]

[Formula 2]



(R1 expresses the alkylene group of carbon numbers 4-8 here)

[0015] The pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films characterized by coming to contain poly isocyanate compound; containing the bifunctional isocyanate compound (b1) which **** originating in two or more sorts of aliphatic series isocyanates as an indispensable component is offered.

[0016] This invention is explained to a detail below.

[0017]

[Embodiment of the Invention] About acrylic ester or acrylic ester, and methacrylic ester, based on the amount of principal

components, for example, the weight of this acrylic copolymer (A), copolymerization of the acrylic copolymer (A) used for this invention is carried out a total of 50% of the weight or more, and it becomes, and contains hydroxyl in intramolecular. Moreover, this acrylic copolymer (A) can also contain further functional groups other than hydroxyl, for example, a carboxyl group, in the intramolecular if needed.

[0018] Specifically, the acrylic copolymer (A) used especially suitable for this invention is the following monomer (a1) and (a2) [0019] as an indispensable component. (a1) The following general formula (2), $H_2C=CHCOOR_1$ It is the acrylic ester [there is only acrylic ester (a1) or a monomer (a1) hereafter] whose glass transition temperature (T_g) of the homopolymer it is shown by (2) and (R_1 expressing a straight chain or branched chain alkyl group of carbon numbers 4-10 here), and is -50 degrees C or less, and [0020]. (a2) It comes to copolymerize the monomer [for there only to be a hydroxyl content monomer (a2) or a monomer (a2) hereafter] which has hydroxyl in intramolecular, the need is accepted further, and it is these monomers (a1) and (a2) the following monomer (a3), and/or (a4) [0021]. (a3) The monomer [there is only a carboxyl group content monomer (a3) or a monomer (a3) hereafter] which has a carboxyl group in intramolecular, and/or [0022] (a4) Above-mentioned - (a3) and an above-mentioned monomer (a1), and copolymerization are possible, and it is desirable that it is the thing which comes to copolymerize comonomers [for there only to be a comonomer (a4) or a monomer (a4) hereafter] other than this monomer (a1) - (a3).

[0023] Although the acrylic ester (a1) of the above-mentioned general formula (2) has the straight chain or branched chain alkyl group of carbon numbers 4-10 and is acrylic ester whose glass transition temperature (T_g) of the homopolymer is -50 degrees C or less, n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, n-octyl acrylate, iso octyl acrylate, n-nonyl acrylate, iso nonyl acrylate, etc. are mentioned, and n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, and its iso octyl acrylate are [the example] desirable also in these. These acrylic ester may be used independently, respectively, and may be combined two or more sorts and may be used.

[0024] in addition, a glass transition temperature (T_g) here of "homopolymer" — L.E. the Nielsen work and a Senji Onogi translation "the mechanical property of a macromolecule" — the glass transition temperature of the monomer indicated by the 11-35th page is applied.

[0025] As for the amount of copolymerization of the aforementioned acrylic ester (a1), generally based on said a total of 100% of the weight of monomer component (a1) - (a4) which constitutes an acrylic-acid copolymer (A), it is preferably good that it is 80 - 97.9% of the weight of the range still more preferably 70 to 99% of the weight 50 to 99.5% of the weight. If the amount of copolymerization of acrylic ester (a1) is this below upper limit, the adhesive strength at the time of re-exfoliation will not become large too much. Without producing un-arranging, such as damage on an optical member, and exfoliation of the optical member from a liquid crystal cell, even when heat-treatment etc. is especially performed, if it is desirable since it can exfoliate easily, and it is this more than lower limit on the other hand, a surface-protection film Since blistering is produced also neither by autoclave processing nor aging processing between a polarizing plate front face and the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, it is desirable.

[0026] As an example of said hydroxyl content monomer (a2) 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, Polyethylene-glycol monoacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, It is desirable to be able to mention allyl alcohol, methallyl alcohol, etc. and to use hydroxyl content (meta) acrylic ester from a copolymeric viewpoint with a monomer (a1) also in these, and use of 4-hydroxy butyl acrylate is especially desirable. These monomers (a2) may be used independently, respectively, and may be combined two or more sorts and may be used.

[0027] As for the amount of copolymerization of these hydroxyl content monomer (a2), generally based on said a total of 100% of the weight of monomer component (a1) - (a4), it is preferably good that it is 2 - 5% of the weight of the range still more preferably one to 7% of the weight 0.5 to 10% of the weight. If the amount of copolymerization of a monomer (a2) is this more than lower limit, the adhesive strength at the time of re-exfoliation will not become large too much. Without producing un-arranging, such as damage on an optical member, and exfoliation of the optical member from a liquid crystal cell, even when heat-treatment etc. is especially performed, if it is desirable since it can exfoliate easily, and it is this below upper limit on the other hand, a surface-protection film Since blistering is produced also neither by autoclave processing nor aging processing between a polarizing plate front face and the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, it is desirable.

[0028] As an example of said carboxyl group content monomer (a3) used these monomers (a1) and (a2) if needed in this invention, carbon numbers 3-5alpha, beta-partial saturation Monod, or G carboxylic acids, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a crotonic acid, a citraconic acid, and a maleic anhydride, can be mentioned, and use of an acrylic acid and a methacrylic acid is desirable also in these. These monomers (a3) may be used independently, respectively, and may be combined two or more sorts and may be used.

[0029] As for the amount of copolymerization of these carboxyl group content monomer (a3), generally based on said a total of 100% of the weight of monomer component (a1) - (a4), it is preferably good that it is 0.1 - 2% of the weight of the range still more preferably 0.1 to 3% of the weight zero to 5% of the weight. If the amount of copolymerization of a monomer (a3) is this below upper limit, since the pot life of the pressure sensitive adhesive constituent after blending the poly isocyanate compound is enough for extent which is equal to use, if it is desirable and is this more than lower limit on the other hand Since a surface-protection film can be exfoliated easily, without producing un-arranging, such as damage on an optical member, and exfoliation of the optical member from a liquid crystal cell, even when the adhesive strength at the time of re-exfoliation does not become large too much and heat-treatment etc. is especially performed, it is desirable.

[0030] this invention — setting — these monomers (a1) — and (a2) — or as an example of said comonomer (a4) in which it is used a monomer (a1) and if needed with - (a3) Acrylic ester other than the above (a1), for example, methyl acrylate, Ethyl acrylate, n-propylacrylate, i-propylacrylate, i-butyl acrylate, t-butyl acrylate, tridecyl acrylate, Stearylacrylate, oleyl acrylate (preferably methyl acrylate), etc.; Methacrylic ester, For example, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, n-butyl methacrylate, i-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, n-octyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Benzyl methacrylate (preferably methyl methacrylate) etc.; Saturated fatty acid vinyl ester, For example, formic acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, "BASA tic acid vinyl" (trade name) (preferably vinyl acetate), etc.; An aromatic series vinyl monomer, For example,; such as; and vinylicyanide

monomers, for example, acrylonitrile; such as styrene, alpha methyl styrene, and vinyltoluene, and a methacrylonitrile, can be mentioned.

[0031] Moreover, as a comonomer (a4), diester; of maleic acids, such as dimethylmalate, G n-buthylmalate, di-2-ethylhexyl maleate, G n-octyl malate, dimethyl fumarate, di-n-butyl fumarate, G 2-ethylhexyl fumarate, and G n-octyl fumarate, or a fumaric acid is also usable, for example.

[0032] Furthermore, as a comonomer (a4), it is the monomer which has at least one functional group other than one radical polymerization nature partial saturation radical in intramolecular, and the above-mentioned monomer (a2) and (a3) the monomer (it may be hereafter called a functionality comonomer) of an except can also be copolymerized if needed.

[0033] The monomer which can mention the monomer which has an amide group or a permutation amide group, the amino group or the permutation amino group, a low-grade alkoxy group, or an epoxy group as a functional group as such a functionality comonomer, and has two or more radical polymerization nature partial saturation radicals in intramolecular can also be used.

[0034] As an example of these functionality comonomer, acrylamide, methacrylamide, Diacetone acrylamide, N-methylol acrylamide, N-methylol methacrylamide, N-n-butoxy methylacrylamide, N-i-butoxy methylacrylamide, An amide group or permutation amide group content monomers, such as N,N-dimethylacrylamide and N-methylacrylamide (preferably acrylamide, methacrylamide); for example The amino group or permutation amino-group content monomers, such as aminoethyl acrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-diethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-diethylamino ethyl methacrylate;

[0035] For example, 2-methoxy ethyl acrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, 2-n-butoxy ethyl acrylate, 2-methoxyethoxy ethyl acrylate, 2-ethoxyethoxyethyl methacrylate, 2-n-butoxyethylmethacrylate, 2-methoxyethoxy ethyl methacrylate, 2-ethoxyethoxyethyl methacrylate, 2-n-butoxyethoxy ethyl methacrylate, Low-grade alkoxy group content monomers, such as methoxy polyethylene-glycol monoacrylate and methoxy polyethylene glycol monomethacrylate; for example Epoxy group content monomers, such as glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, the glycidyl allyl compound ether, and the glycidyl metallyl ether;

[0036] For example, a divinylbenzene, diallyl phthalate, a triaryl SHIANU rate, Triallyl isocyanurate, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 2-propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 3-propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, Monomer groups, such as monomer; which has two or more radical polymerization nature partial saturation radicals, such as neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, and allyl compound (meta) acrylate, can be mentioned.

[0037] As for the amount of copolymerization of these comonomers (a4), generally based on said a total of 100% of the weight of monomer component (a1) - (a4), it is preferably good that it is 0 - 20% of the weight of the range still more preferably zero to 30% of the weight zero to 49.5% of the weight. If the amount of copolymerization of a monomer (a4) is this below upper limit, since blistering is produced also neither by autoclave processing nor aging processing between a polarizing plate front face and the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, it is desirable.

[0038] The acrylic copolymer used for this invention requires again that the glass transition temperature (Tg) should be -30 degrees C or less, and it is preferably good that it is [-40 degrees C or less] -50 degrees C or less still more preferably. If Tg was too high exceeding this temperature, when it uses for the polarizing plate which a pressure sensitive adhesive layer stops being able to flow easily firmly, and has an anti glare layer etc. especially on a front face, A pressure sensitive adhesive cannot fully wet irregularity of an anti glare layer. By therefore, autoclave processing and aging processing Since the air which remains slightly between a pressure sensitive adhesive layer and an anti glare layer may expand and blistering may be produced between a polarizing plate front face and the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, it is not desirable.

[0039] In addition, in this invention, the glass transition temperature (Tg) of an acrylic copolymer is the value in which a measurement decision was made by the following.

[0040] It measures according to glass-transition-temperature (Tg) following (1) - (3).

(1) Apply an acrylic copolymer solution to a releasing paper, dry for 1 minute at 100 degrees C, and obtain an acrylic film-like copolymer.

(2) Let what carried out weighing capacity of about 10mg of the samples obtained by (1) to the bore of about 5mm made from about 0.05mm aluminium foil in thickness, and the cylindrical cel with a depth of about 5mm be a test portion.

(3) Measure by the programming rate of 10 degrees C / min from -150 degrees C using the SSC-5000 mold differential scanning calorimeter made from SEIKO Electronic industry (Differential Scanning Calorimeter).

[0041] As for the acrylic copolymer used for this invention, it is good that the weight average molecular weight (Mw) is generally 400,000-800,000 still more preferably 350,000 or more preferably 300,000 or more. If this weight average molecular weight (Mw) is this more than lower limit, since a surface-protection film can be exfoliated easily, without producing un-arranging, such as damage on an optical member, and exfoliation of the optical member from a liquid crystal cell, even if the adhesive strength at the time of re-exfoliation does not become large too much and it especially performs heat-treatment etc., it is desirable. Since a pressure sensitive adhesive can, on the other hand, fully wet a polarizing plate front face even when it uses for the polarizing plate which the fluidity of the pressure sensitive adhesive layer obtained is excellent in, and has minute irregularity on a front face if it is this below upper limit, and blistering is produced also neither by autoclave processing nor aging processing between a polarizing plate front face and the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, it is desirable.

[0042] moreover, the acrylic copolymer used suitable for this invention — the ratio of weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) — it is good that the range of the molecular weight distribution expressed with Mw/Mn is generally 2-12 preferably 15 or less. If the value of Mw/Mn is this below upper limit, since a surface-protection film can be exfoliated easily, without producing un-arranging, such as damage on an optical member, and exfoliation of the optical member from a liquid crystal cell, even if the adhesive strength at the time of re-exfoliation does not become large too much and it especially performs heat-treatment etc., it is desirable.

[0043] in addition — the value of the above-mentioned weight average molecular weight (Mw) in this specification, and number average

molecular weight (Mn) — gel permeation chromatography (GPC) — law — a law — the value measured according to the method is used.

[0044] In manufacturing the pressure sensitive adhesive constituent of this invention using the mixture of the copolymer obtained by the polymerization, although it is not restricted and a polymerization can be carried out by well-known approaches, such as solution polymerization, an emulsion polymerization, and a suspension polymerization, since especially the polymerization method of the acrylic copolymer (A) used for this invention can be performed in a short time, it is desirable [a polymerization method / it is comparatively easy down stream processing, and] to carry out a polymerization according to solution polymerization.

[0045] Generally solution polymerization teaches a predetermined organic solvent, a monomer, a polymerization initiator, and the chain transfer agent used if needed in a polymerization tank, it is the reflux temperature of the inside of a nitrogen air current, or an organic solvent, and it is performed by carrying out a pyrogenetic reaction for several hours, agitating. In this case, a part of organic solvent, monomer, and/or polymerization initiator [at least] may be added serially.

[0046] As the above-mentioned organic solvent for polymerizations, for example Benzene, toluene, ethylbenzene, Aromatic hydrocarbon, such as n-propyl benzene, t-butylbenzene, O-xylene, meta xylene, para xylene, a tetralin, a decalin, and aromatic series naphtha; for example A fat system or alicycle group system hydrocarbons, such as n-hexane, n-heptane, n-octane, i-octane, n-Deccan, a dipentene, petroleum spirit, petroleum naphtha, and spirit of turpentine; for example Ester, such as ethyl acetate, n-butyl acetate, n-amyl acetate, acetic-acid 2-hydroxyethyl, acetic-acid 2-butoxy ethyl, acetic-acid 3-methoxy butyl, and methyl benzoate; for example Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, a methyl-i-butyl ketone, an isophorone, a cyclohexanone, and methylcyclohexanone; for example Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Glycol ether, such as ethylene glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, and the diethylene-glycol monobutyl ether; for example Alcohols [, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, i-propyl alcohol, n-butyl alcohol, i-butyl alcohol, sec butyl alcohol, and t-butyl alcohol]; etc. can be mentioned. These organic solvents are independent, respectively, or two or more sorts can be mixed and they can be used.

[0047] It is desirable to use the organic solvent which cannot produce chain transfer easily during a polymerization reaction, for example, ester, and ketones on the occasion of the polymerization of said acrylic copolymer (A) among the organic solvents for these polymerizations, and use of ethyl acetate, a methyl ethyl ketone, an acetone, etc. is desirable from points, such as the solubility of an acrylic copolymer (A), and an ease of a polymerization reaction, especially.

[0048] It is possible to use the organic peroxide which can be used by the usual solution polymerization, an azo compound, etc. as the aforementioned polymerization initiator.

[0049] As such organic peroxide, for example t-butyl hydroperoxide, Cumene hydroxide, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, Lauroyl peroxide, caproyl peroxide, G i-propylperoxy dicarbonate, Di-2-ethylhexylperoxycarbonate, t-butyl par OKISHIBIBA rate, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-amyl peroxy cyclohexyl) propane, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-octyl peroxy cyclohexyl) propane, 2 and 2-screw (4 and 4-G alpha-cumyl peroxy cyclohexyl) propane, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) butane, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-octyl peroxy cyclohexyl) butane etc. is mentioned. As an azo compound For example, - azobis-2,4-dimethylvaleronitrile, and 2 and 2'-azobis-i-butyronitrile, 2, and 2 '2, 2'-azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile etc. can be mentioned.

[0050] The polymerization initiator which does not cause a graft reaction during a polymerization reaction on the occasion of the polymerization of said acrylic copolymer (A) among these organic peroxide is desirable, and especially an azobis system is desirable. the amount used — usually — a total of 100 monomer weight sections — receiving — 0.01 - 2 weight section — it is the 0.1 - 1.0 weight section preferably.

[0051] moreover, although it usually comes out of a chain transfer agent not to use it on the occasion of manufacture of the acrylic copolymer (A) used for this invention invention, it is the range which does not spoil the purpose and effectiveness of this invention, and it is possible to use it if needed.

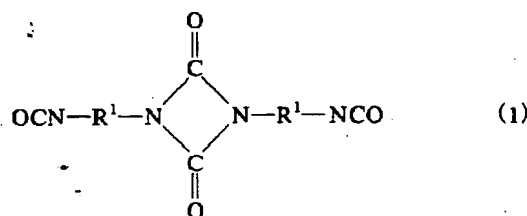
[0052] as such a chain transfer agent — the alkyl ester; anthracene of the carbon numbers 1-8 of alkyl ester; bromoacetic acid; bromoacetic acid of the carbon numbers 1-8 of a cyanoacetic-acid; cyanoacetic acid — Aromatic compounds, such as a phenanthrene, a fluorene, and 9-phenyl fluorene; Para nitroaniline, A nitrobenzene, a dinitrobenzene, p-nitrobenzoic acid, p-nitrophenol, Nitroaromatics, such as para nitrotoluene; Borane derivative; carbon tetrabromide, such as benzoquinone derivative; tributyl boranes, such as a benzoquinone, 2, 3 and 5, and 6-tetramethyl-para benzoquinone, A carbon tetrachloride, 1,1,2,2-tetrabromoethane, TORIBUROMO ethylene, A trichloroethylene, BUROMO trichloromethane, tribromomethane, Halogenated hydrocarbon, such as a 3-chloro-1-propene; Trichloroacetic aldehyde, aldehydes [, such as hula RUDEHIDO,]; — alkyl mercaptan [of carbon numbers 1-18]; — a thiophenol — Aromatic series mercaptans, such as a toluene mercaptan; terpenes [, such as hydroxyalkyl mercaptans; BINEN of the alkyl ester; carbon numbers 1-12 of the carbon numbers 1-10 of mercaptoacetic acid and mercaptoacetic acid and TAPINOREN,]; etc. can be mentioned.

[0053] Generally as polymerization temperature, 40-150-degree C about 30-180 degrees C are the range of 50-90 degrees C more preferably.

[0054] In addition, when an unreacted monomer is contained in the polymerization object obtained by the solution polymerization method etc., in order to remove this monomer, refining by the reprecipitating method by a methanol etc. is also possible.

[0055] The pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films of this invention is the following structure expression (1) and [0056] in the acrylic copolymer (A) described above as an indispensable component.

[Formula 3]



(R¹ expresses the alkylene group of carbon numbers 4-8 here)

[0057] It is characterized by containing the poly isocyanate compound (B) containing the bifunctional isocyanate compound (b1) which **** originating in two or more sorts of aliphatic series isocyanates as an indispensable component.

[0058] this invention person etc. has inquired about the improvement of the removability after receiving the heat histories, such as autoclave processing and elevated-temperature aging processing, with the removability, especially the optical members from an optical member, such as a polarizing plate which is the most important property of the pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films. consequently, it found out that removability was boiled markedly and it could improve by using the poly isocyanate compound originating in two or more sorts of aliphatic series isocyanates containing the poly isocyanate compound shown with the above-mentioned structure expression (1).

[0059] As a poly isocyanate compound (b1) which has the urethodione structure shown with said structure expression (1) which can be used by this invention, the poly isocyanate compound based on the dimer of hexamethylene di-isocyanate (HMDI) can be mentioned, for example, and this compound is sold as "Desmodur N3400 [the Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. make]."

[0060] In this invention, are used with the poly isocyanate compound (b1) shown with said structure expression (1). As a poly isocyanate compound (b2) originating in aliphatic series isocyanate What has the isocyanurate structure based on the trimer of HMDI For example, "Coronate HX", "Coronate HK", "coronate 2096", "Coronate 2230" and more than "coronate 2092" [made from Japanese Polyurethane, "D-170 N bamboo NETO", "bamboo NETO D-170HN", "D-172 N bamboo NETO", "Bamboo NETO D-175HN" and more than "bamboo D-177 N NETO" [by Takeda Chemical Industries, Ltd., "Duranate TPA-100", "duranate THA-100", More than "duranate TSA-100" [by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., "Sumi Joule N3390EA", What has the biuret structure based on "Sumi Joule N3300" [Uwazumi-ized Bayer Urethane; [with,] HMDI, For example, "bamboo NETO D-165N90PX" [the Takeda Chemical Industries, Ltd. make], "Duranate 24A-100" and more than "duranate 22A-75PX" [by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., The addition product of "Desmodur N100" "Desmodur N75" "Desmodur N3200" [product [with,] made from Uwazumi-ized Bayer Urethane];HMDI, and trimethylol propane (TMP), "Coronate HL", "coronate 2094", and more than "coronate HL-S" [For example,] made from Japanese Polyurethane, "D-160 N bamboo NETO [the Takeda Chemical Industries, Ltd. make]", "duranate P301-75E" [the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make], What has the prepolymer structure based on "Sumi Joule HT" [Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.;] HMDI, For example, the thing which has the oxadiazine trione structure based on "Desmodur TPLS 2010/1" "Desmodur E-3265" [product [with,] made from Uwazumi-ized Bayer Urethane];HMDI, For example, two functionality, such as "D-190 N bamboo NETO [the Takeda Chemical Industries, Ltd. make]", and/or a trifunctional poly isocyanate compound can be mentioned.

[0061] the amount-used [poly isocyanate compound (b1) of these poly isocyanate compounds (B) — as for 0.3-4, and it being the range of 0.5-2 especially preferably, generally, and [0.1-6Eq] (b2) is [sum total]] preferably good to 1Eq of reactant functional groups in an acrylic copolymer (A). If the amount of this [used] is this more than lower limit, the adhesive strength at the time of re-exfoliation will not become large too much. Without producing un-arranging, such as damage on an optical member, and exfoliation of the optical member from a liquid crystal cell, even if it especially performs heat-treatment etc., if it is desirable since it can exfoliate easily, and it is this below upper limit, a surface-protection film Since blistering is produced also neither by autoclave processing nor aging processing between a polarizing plate front face and the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, it is desirable.

[0062] moreover, the equivalent ratio (b1/b2) of the bifunctional isocyanate compound (b1) and aliphatic series poly isocyanate compound (b2) which are used — general — 0.01-10 — it is preferably desirable 0.05-5, and that it is the range of 0.1-3 especially preferably. If an applicable quantitative ratio is this below upper limit, the adhesive strength at the time of re-exfoliation will not become large too much. Without producing un-arranging, such as damage on an optical member, and exfoliation of the optical member from a liquid crystal cell, even if it especially performs heat-treatment etc., if it is desirable since it can exfoliate easily, and it is this more than lower limit on the other hand, a surface-protection film Since blistering is produced also neither by autoclave processing nor aging processing between a polarizing plate front face and the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, it is desirable.

[0063] The compound usually blended with the pressure sensitive adhesive constituent for protection films other than the acrylic copolymer (A) described above and the poly isocyanate compound (B), for example, a weatherproof stabilizer, a tackifier, a plasticizer, a softener, a color, a pigment, an inorganic bulking agent, etc. can be suitably blended with the pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films of this invention if needed.

[0064] The pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films of this invention obtained in this way is used in order to produce an optical member surface-protection film, and to form a pressure sensitive adhesive layer in proper one [transparent / at least] field of a surface-protection base film by the well-known approach conventionally.

[0065] Especially as the above-mentioned surface-protection base film, although not limited, the film which consists of polyester system resin, acetate system resin, polyether sulphone system resin, polycarbonate system resin, polyamide system resin, polyimide system resin, polyolefine system resin, acrylic resin, etc. can be mentioned from a viewpoint of inspection of an optical member, or management by fluoroscopy, for example. Although the thickness of a base film is not especially limited, either, generally 500 micrometers or less of 5-300 micrometers of thickness of about 10-200 micrometers can be illustrated still more preferably preferably. The antistatic layer may be prepared in one side or both sides of these base films for the purpose of the electrification prevention at

the time of exfoliation. Moreover, in order to raise adhesion with a pressure sensitive adhesive layer, corona discharge treatment etc. may be performed to the near front face in which the pressure sensitive adhesive layer of this base film is prepared.

[0066] The thickness of the pressure sensitive adhesive layer formed can be suitably set up according to adhesive strength, optical member surface roughness, etc. which are asked for a protection film, and, generally 1–500 micrometers of 5–200 micrometers of thickness of about 10–100 micrometers can be illustrated still more preferably.

[0067] As the formation approach of a pressure sensitive adhesive layer, it can dilute with a proper solvent if needed, and remaining as it is or the method of direct-applying, drying this at a surface-protection base film, and removing a solvent can be adopted for the pressure sensitive adhesive constituent of this invention. Moreover, stoving of the pressure sensitive adhesive constituent of this invention can be applied and carried out, a pressure sensitive adhesive layer can be made to be able to form on the exfoliation sheet which consists of proper films, such as paper to which mold release processing was first performed with silicone resin etc., and polyester film, then, the pressure welding of the adhesives layer side of this exfoliation sheet can be carried out to a surface-protection base film, and this protection film can also be made to imprint this adhesives layer.

[0068] The laminating of the protection film obtained in this way is carried out to the front face of an optical member, and it is protected so that the front face of the optical member may be polluted or it may not be damaged. In case this optical member is processed into a liquid crystal display panel etc. With the condition that the laminating of this protection film was carried out to the optical member, blanking, inspection, Each process, such as transportation and assembly of a liquid crystal display panel, is presented, heating pressure treatment, such as autoclave processing and elevated-temperature aging processing, is performed if needed, and exfoliation removal is carried out from an optical member in the phase in which the surface protection became unnecessary.

[0069] Next, the optical member for which the surface-protection film and it in this invention are used is explained.

[0070] Generally a polarizing plate and a phase contrast plate are contained in the optical member for which the surface-protection film in this invention is used.

[0071] As an example of the above-mentioned polarizing plate, the polarizer which is a part for the principal part usually A polyvinyl alcohol system film, a partial formal-ized polyvinyl alcohol system film, What iodine and/or dichromatic dye were made to stick to hydrophilic high polymer films, such as an ethylene-vinylacetate copolymer partial saponification object film, and was extended, It is formed with polyene oriented films, such as a dehydration processing object of polyvinyl alcohol, and a demineralization acid-treatment object of a polyvinyl chloride, etc. The same transparent protection layer as what is used for said surface-protection base film, for example may be prepared in the front face of one side of the polarizer, or both if needed. Although especially the thickness of transparent protection layer is not limited, generally it can illustrate preferably 500 micrometers or less of 5–300 micrometers of thickness of about 10–200 micrometers still more preferably.

[0072] Moreover, in order to give the diffusibility of light, anti-dazzle property, etc. if needed, an about 0.5–20-micrometer transparenance minute particle may be made to contain, detailed irregularity structure may be formed in a front face, and buff processing etc. may carry out surface roughening of the front face by the side of a check by looking of this transparent protection layer to the front face by the side of a check by looking of transparent protection layer further. The laminating of the anti-glare layer which has detailed irregularity structure on a front face or by which surface roughening of the front face was carried out to the front face by the side of a check by looking of this transparent protection layer further again may be carried out further.

[0073] As an example of said phase contrast plate, the birefringence film which comes to carry out extension processing of the films, such as polyolefines, such as a polycarbonate, polyvinyl alcohol, polystyrene, polymethylmethacrylate, and polypropylene, polyarylate, and a polyamide, the oriented film of a liquid crystal polymer, etc. can be mentioned.

[0074] A phase contrast plate may be the inclination oriented film which may have the proper phase contrast according to the purposes of use, such as a thing aiming at compensation of various wavelength plates, such as 1/2 and 1/4, the coloring by the birefringence of a liquid crystal layer or vision, etc., etc., and controlled the refractive index of the thickness direction. Moreover, the laminating of two or more sorts of phase contrast plates may be carried out.

[0075] The pressure sensitive adhesive layer which consists of a pressure sensitive adhesive constituent of above-mentioned this invention is formed in the front face of the side (opposite side by the side of a check by looking) which touches the optical member of a surface-protection base film, and the surface-protection film in this invention is constituted like the conventional surface-protection film, except that the pressure sensitive adhesive layer for sticking a surface-protection film on the front face of an optical member is formed with the pressure sensitive adhesive constituent of above-mentioned this invention. That is, as shown, for example in drawing 1, the surface-protection film 1 in this invention consists of a surface-protection base film 2 and a pressure sensitive adhesive layer 3 formed in the front face of this base film.

[0076] As for especially the above-mentioned pressure sensitive adhesive layer 3, it is desirable that 10–50 micrometers of the thickness are 15–30 micrometers in dry thickness.

[0077] Although a surface-protection film is stuck on the optical member 4 by the pressure sensitive adhesive layer 3 and the optical member 4 is joined to glass cells (not shown), such as a liquid crystal cell, by the pressure sensitive adhesive layer 5, before being joined to a glass cell, as for the pressure sensitive adhesive layer 5, the front face is usually protected by the releasing paper 6.

[0078]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and the effectiveness of this invention is explained concretely, this invention is not restricted to these examples. In addition, the test method and the evaluation approach of various kinds [list / the creation of a test piece used in the example and the example of a comparison and] are as follows.

[0079] (1) On the release paper by which surface treatment was carried out by the creation silicone system release agent of the pressure-sensitive adhesion sheet for a trial, so that the amount of coating after desiccation may serve as 25 g/m² After applying a pressure sensitive adhesive constituent, drying with a hot blast circulation type dryer for 60 seconds at 100 degrees C and forming a pressure sensitive adhesive layer, Polyethylene terephthalate (PET) film [trade name; It lays so that this pressure sensitive adhesive stratification plane may touch on] by E5001; Toyobo Co., Ltd. After being stuck by pressure through a pressurization nip roll and sticking, care of health was performed for ten days by 23 degrees C and 65%RH, and the surface-protection film for a trial was

obtained.

[0080] (2) After cutting into 25mmx150mm the surface-protection film for a trial produced according to (1) term before measurement of initial adhesive strength, A desk lamination machine is used for this piece of a surface-protection film. the polarization film by which anti glare processing was carried out — a polarization film without [trade name;SQ-1852 AP-AG6; Sumitomo Chemical Co., Ltd. make] (AG) and anti glare processing — it was stuck to [trade name;SQ-1852 AP-HC; Sumitomo Chemical Co., Ltd. make (HC)] by pressure, and considered as the test sample. After carrying out neglect (conditioning processing) of this sample under the conditions of 23 degrees C and 65%RH for 24 hours, the adhesive strength (exfoliation rate: 300 mm/min) in 180-degree exfoliation was measured.

[0081] As for the initial adhesive strength to both the polarization film of a surface-protection film, it is all especially desirable 0.3Ns / 25mm or less, 0.25 moreNs / that they are 0.1-0.2N / 25mm 25mm or less.

[0082]-(3) Heat-treatment was performed for the test sample produced like (2) terms before observation of the surface state of the polarization film after measurement of adhesive strength aging, and exfoliation for one week at 40 degrees C, and after leaving this under 23 degrees C and 65%RH conditions subsequently for about 1 hour, the adhesive strength (exfoliation rate: 300 mm/min) in 180-degree exfoliation was measured.

[0083] As for the adhesive strength after the heat history over both the polarization film of a surface-protection film, to 0.3Ns or less and a pan, it is especially desirable 0.25 N / that they are 0.1-0.2N / 25mm 25mm or less.

[0084] Moreover, the condition of the polarization film front face after exfoliation was observed by viewing, and it evaluated in accordance with the following criteria.

[0085] (Valuation basis)

O : contamination and the paste remainder are not looked at by the stripped plane.

x: Contamination or the paste remainder is looked at by the stripped plane.

[0086] (4) After cutting into 60mmx80mm the surface-protection film for a trial produced according to (1) term before evaluation of autoclave fitness, this piece of a surface-protection film was stuck to two sorts of same polarization films by pressure like the before (2) term. Next, after forming the pressure sensitive adhesive layer with a thickness of about 25 micrometers on the release paper like the before (1) term using the commercial pressure sensitive adhesive constituent [NISSETSU Q-1851:Nippon Carbide Industries Co., Inc. make] and making the tooth back of each polarization film imprint this pressure sensitive adhesive layer, these were stuck to the glass plate with a thickness of about 2mm by pressure using the desk lamination machine, and were made into the test sample. After leaving this sample for one week under the conditions of 23 degrees C and 65%RH, autoclave processing (70 degrees C, 490kPa, 30 minutes) was performed, and visual observation estimated generating of air bubbles of the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, and the condition of peeling from the front face by the side of the surface-protection film of this test sample. The valuation basis is as follows.

[0087] (Valuation basis)

O : generating of air bubbles is not accepted at all.

O : — gassing is slightly accepted in the frame part (piece about 5mm) of a test sample.

** : — much gassing is accepted in the frame part (piece about 5mm) of a test sample.

x : little gassing is accepted all over a test sample.

xx: A majority of a lot of gassing or tunneling are accepted all over a test sample.

[0088] (5) After carrying out autoclave processing of the test sample produced like heat-resistant (4) terms before evaluation, it heat-treated at 90 more degrees C for 2 hours, and visual observation estimated generating of air bubbles of the pressure sensitive adhesive layer of a surface-protection film, and the condition of peeling from the front face by the side of the surface-protection film of this test sample. The valuation basis is as follows.

[0089] (Valuation basis)

O : generating of air bubbles is not accepted at all.

O : — gassing is slightly accepted in the frame part (piece about 5mm) of a test sample.

** : — much gassing is accepted in the frame part (piece about 5mm) of a test sample.

x : little gassing is accepted all over a test sample.

xx: A majority of a lot of gassing or tunneling are accepted all over a test sample.

[0090] In the reactor equipped with example of manufacture manufacture 1 thermometer, the agitator, nitrogen installation tubing, and the reflux condenser of an acrylic copolymer (A) The ethyl-acetate 32.5 weight section is put in. As a monomer (a1) in another container The 2-ethylhexyl acrylate (EHA) 96.5 weight section, Put in the acrylic-acid (AA) 0.5 weight section as a monomer (a2) as the 4-hydroxy butyl acrylate (HBA) 3.0 weight section and a monomer (a3), mix, and it considers as monomer mixture. After it adds 25 weight sections in it into a reaction container and nitrogen gas subsequently permutes the air of this reaction container, the 1 and 1'-azobis-1-cyclohexane carbonitrile (ACHN) 0.0125 weight section is added as a polymerization initiator. 80 degrees C was made to carry out the temperature up of the mixture temperature in this reaction container in nitrogen-gas-atmosphere mind to the bottom of stirring, and the primary reaction was made to start. After a primary reaction was completed mostly, it was made to react under an about 1.5-hour ring current, adding serially the mixture of the ethyl-acetate 25 weight section and the ACHN 0.2 weight section in the remaining monomer mixture 75 weight section and a list, respectively, and was made to react succeedingly for further 2 hours. Then, the solution in which the azobisisobutyronitril (azobisisobutyronitril) 0.25 weight section was dissolved was dropped over 1 hour, and was made to react to the toluene 25 weight section for further 1.5 hours. The reaction mixture was diluted with the toluene 57.5 weight section and the t-butyl alcohol 37.5 weight section after reaction termination, and the acrylic copolymer solution of 35.4 % of the weight of solid content was obtained.

[0091] the viscosity of the obtained acrylic copolymer solution — 760 mPa-s — it is — moreover, an acrylic copolymer — about [glass-transition-temperature (Tg)] -75 degrees C and weight average molecular weight (Mw) — the ratio of about 530,000 and weight average molecular weight (Mw), and number average molecular weight (Mn) — it had Mw/Mn 9.8 [about].

[0092] In the example 2 of manufacture - the example 1 of 4 manufactures, the acrylic copolymer solution was obtained like the

example 1 of manufacture except changing the class and/or the amount of a monomer (a1) and/or the monomer (a4) used instead of **** for the 96.5 weight sections with a monomer (a1), using a monomer (a4) in EHA, and changing glass transition temperature (Tg) into it as a monomer (a1), as shown in Table 1. The viscosity, the solid content, Tg and Mw, and Mw/Mn of the obtained acrylic copolymer solution are shown in Table 1.

[0093] In the example 5 of manufacture — the example 1 of 6 manufactures, the acrylic copolymer solution with which Mw differs from Mw/Mn was obtained like the example 1 of manufacture except changing the amount of the polymerization initiator to be used and changing the addition stage of a solvent if needed. The viscosity, the solid content, Tg and Mw, and Mw/Mn of the obtained acrylic copolymer solution are shown in Table 1.

[0094] In the example 7 of manufacture — the example 1 of 10 manufactures, as shown in Table 1, the acrylic copolymer solution was obtained like the example 1 of manufacture except changing the amount used instead of **** for the 3.0 weight sections for HBA as a monomer (a2), or changing the class of monomer (a2), not using this, and changing the amount of EHA used of a monomer (a1) if needed. The viscosity, the solid content, Tg and Mw, and Mw/Mn of the obtained acrylic copolymer solution are shown in Table 1.

[0095] In the example 11 of manufacture — the example 1 of 12 manufactures, as shown in Table 1, the acrylic copolymer solution was obtained like the example 1 of manufacture except changing the amount used instead of **** for the 0.5 weight sections for AA as a monomer (a3), or changing the amount of EHA used of a monomer (a1) if needed not using this. The viscosity, the solid content, Tg and Mw, and Mw/Mn of the obtained acrylic copolymer solution are shown in Table 1.

[0096] In the example 1 of example of manufacture 13 manufacture as a monomer (a1) The EHA 96.5 weight section, Instead of using AA 0.5 weight section as the HBA3.0 weight section and a monomer (a3) as a monomer (a2) Make it as the EHA 54.1 weight section as a monomer (a1), and the vinyl acetate (VAc) 43.2 weight section is used as a monomer (a3) by making AA into the 2.7 weight sections and a monomer (a4). Not using the monomer (a2), the acrylic copolymer solution was obtained like the example 1 of manufacture except using toluene instead of using ethyl acetate further. The viscosity, the solid content, Tg and Mw, and Mw/Mn of the obtained acrylic copolymer solution are shown in Table 1.

[0097] To the same reactor, with having used for the example 1 of example of manufacture 14 manufacture, as a monomer (a1) The EHA 44.0 weight section and BA43.0 weight section, As a monomer (a2), the HEA 5.0 weight section, as a monomer (a4) — the stearylacrylate (StA) 5.0 weight section and reactive surface active agent "ADEKA rear soap SE-10N" [1-allyl compound-2-nonylphenyl-3-polyoxyethylene (n= 10) sulfate ammonium salt; —]3.0 weight section made from Asahi Electrification — The azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru) 0.2 weight section was taught to the ethyl-acetate 150 weight section list, and the polymerization reaction was performed at 68 degrees C among the nitrogen gas air current for 8 hours. After reaction termination, the reaction mixture was diluted with the t-butyl alcohol 35.5 weight section, and the acrylic copolymer solution was obtained. The viscosity, the solid content, Tg and Mw, and Mw/Mn of the obtained acrylic copolymer solution are shown in Table 1.

[0098] In addition, the cable address of the monomer in Table 1 is as follows.

EHA:2-ethylhexyl acrylate BA:butyl acrylate MA: — methyl acrylate StA:stearylacrylate MMA:methyl methacrylate VAc:vinyl acetate AA: — an acrylic acid — HBA:4-hydroxy butyl acrylate HEA:2-hydroxyethyl acrylate Surf*: — a reactive surface active agent "ADEKA rear soap SE-10N" 1 - allyl compound-2-nonylphenyl-3-polyoxyethylene (n= 10) sulfate ammonium salt [the product made from Asahi Electrification]

[0099]

[Table 1]

表 1 アクリル系共重合体の組成及び特性値

項目	単重合体組成					アクリル系共重合体					
	a ₁		a ₂		a ₃	溶液の粘度 (mPa・s)	固形分 (重量%)	Tg (℃)	Mw (万)	Mw/Mn	
製造No.	EHA	BA	HEA	HBA	AA						
製造例 1	96.5	---	---	3.0	0.5	---	760	35.4	-75	53	9.8
製造例 2	---	96.5	---	"	"	---	2700	35.8	-56	56	8.8
製造例 3	69.5	---	---	"	"	MMA 27.0	3900	35.4	-45	56	9.4
製造例 4	---	67.5	---	"	"	MMA 29.0	6600	35.5	-25	57	8.5
製造例 5	96.5	---	---	"	"	---	80	35.2	-75	21	5.5
製造例 6	"	---	---	"	"	---	5400	35.4	-75	98	12.0
製造例 7	99.5	---	---	0	"	---	810	35.6	-76	54	8.7
製造例 8	98.5	---	---	1.0	"	---	790	35.6	-75	53	9.0
製造例 9	92.5	---	---	7.0	"	---	600	35.2	-73	52	10.2
製造例 10	96.5	---	3.0	---	"	---	740	35.5	-74	54	9.6
製造例 11	92.0	---	---	3.0	0	---	750	35.3	-75	52	9.7
製造例 12	94.0	---	---	"	3.0	---	740	35.6	-72	55	10.5
製造例 13	54.1	---	---	---	2.7	VAc 43.2	2800	35.1	-36	56	6.8
製造例 14	44.0	43.0	5.0	---	---	StA 5.0 Surf* 3.0	1640	35.3	-59	54	7.0

[0100] As a production example 1 acrylic copolymer (A) of the pressure sensitive adhesive constituent for surface-protection films The acrylic copolymer solution 284 weight section (as a copolymer — about 100 weight section; — 0.00694Eq of 0.02083Eq section + carboxyl groups of hydroxyls — section: — the "equivalent section" is a value equivalent to the "equivalent" when reading the "weight section" as "g" here) of the example 1 of manufacture is used. It considers as the poly isocyanate compound (B) which originates in aliphatic series isocyanate at this. A bifunctional isocyanate compound (b1) [trade name:Desmodur N3400;HMDI urethodione mold,] (N3400) by Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. 100 % of the weight of active principles, 21.8 % of the weight of isocyanate (NCO)

contents; The 1.41 weight section (0.00732Eq of NCO(s) section), And an aliphatic series poly isocyanate compound (b2) [trade name : A Sumi Joule N3300:HMDI trimer mold, 100 % of the weight of active principles, 21.8 % of the weight of NCO contents; 4.24 weight sections (0.0220Eq of NCO(s) section) addition of] (N3300) by Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. was carried out, it fully stirred, and the solution of the pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films was obtained, the obtained pressure sensitive adhesive constituent — about 36.7 % of the weight of solid content, and viscosity 780 mPa·s — it is — 1Eq of reactant functional groups of an acrylic copolymer (A) — receiving — the poly isocyanate — (B [(b1) + (b2)]) — about 1.06Eq was included and the equivalent ratio [(b1) / (b2)] of a bifunctional isocyanate compound (b1) and an aliphatic series poly isocyanate compound (b2) was about 0.333.

[0101] Using this pressure sensitive adhesive constituent, the surface-protection film for a trial was created according to the creation approach of the aforementioned pressure-sensitive adhesion sheet for a trial, and the various aforementioned physical-properties trials were performed. The obtained result is shown in Table 3.

[0102] in examples 2-6 and one to example of comparison 2 example 1, the operating rate of a bifunctional isocyanate compound (b1) and an aliphatic series poly isocyanate compound (b2) is shown in Table 2 — as — changing — or these poly isocyanate compound (b1) — and (b2) obtained the solution of the pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films like the example 1 except not using either. Characteristic values, such as those solid content and viscosity, are shown in Table 2 at the combination presentation of the obtained pressure sensitive adhesive constituent, and a list.

[0103] Using this pressure sensitive adhesive constituent, the surface-protection film for a trial was created according to the creation approach of the aforementioned pressure-sensitive adhesion sheet for a trial, and the various aforementioned physical-properties trials were performed. The obtained result is shown in Table 3.

[0104] In seven to example 8 example 1, "N3300" as an aliphatic series poly isocyanate compound (b2) instead of using section] 0.0220Eq of 4.24 weight section [NCO(s) A "duramate 24A-100" [HMDI biuret mold, 100 % of the weight of active principles,] (24A100) by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 23.5 % of the weight of NCO contents; The 3.93 weight sections (0.0220Eq of NCO(s) section), or a "Desmodur TPLS 2010/1" [HMDI prepolymer mold, 100 % of the weight of active principles, 10.9 % of the weight of NCO contents; the solution of the pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films was obtained like the example 1 except using the 8.48 weight sections (0.0220Eq of NCO(s) section) for] (2010/1) by Sumika Bayer Urethane Co., Ltd., respectively. Characteristic values, such as those solid content and viscosity, are shown in Table 2 at the combination presentation of the obtained pressure sensitive adhesive constituent, and a list.

[0105] Using this pressure sensitive adhesive constituent, the surface-protection film for a trial was created according to the creation approach of the aforementioned pressure-sensitive adhesion sheet for a trial, and the various aforementioned physical-properties trials were performed. The obtained result is shown in Table 3.

[0106] In examples 9-17 and three to example of comparison 4 example 1, instead of using the acrylic copolymer solution of the example 1 of manufacture as an acrylic copolymer (A) Using which acrylic copolymer solution of the examples 2-12 of manufacture, in using the example 8 of manufacture, it changes the amount of the poly isocyanate compound (B) used into 4.0Eq to 1Eq of functional groups of an acrylic copolymer (A). Moreover, it removes changing the amount of the poly isocyanate compound (B) used into 0.5Eq to 1Eq of functional groups of an acrylic copolymer (A), in using the example 9 of manufacture. About the other example of manufacture, the equivalent of the poly isocyanate compound (B) to the equivalent of the functional group of an acrylic copolymer (A) is not changed. And so that equivalent ratio [(b1) / (b2)] of a bifunctional isocyanate compound (b1) and an aliphatic series poly isocyanate compound (b2) may not be changed The solution of the pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films was obtained like the example 1 except changing the amount of these poly isocyanate compound used. Characteristic values, such as those solid content and viscosity, are shown in Table 2 at the combination presentation of the obtained pressure sensitive adhesive constituent, and a list.

[0107] Using this pressure sensitive adhesive constituent, the surface-protection film for a trial was created according to the creation approach of the aforementioned pressure-sensitive adhesion sheet for a trial, and the various aforementioned physical-properties trials were performed. However, about the pressure-sensitive adhesion sheet for a trial of an example 16 using the example 11 of manufacture, care of health was performed for 20 days by 35 degrees C and 65%RH instead of performing care of health for ten days by 23 degrees C and 65%RH among the creation approaches of said pressure-sensitive adhesion sheet for a trial. The obtained result is shown in Table 3.

[0108] In addition, the cable address of the other polyfunctional compounds used for the poly isocyanate compound (B) and comparison in Table 2 is as follows.

N3400: "Desmodur N3400" HMDI urethodione mold poly isocyanate, 100 % of the weight of active principles, 21.8 % of the weight [the Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. make] of NCO contents

N3300: "Sumi Joule N3300" HMDI trimer mold poly isocyanate, 100 % of the weight of active principles, 21.8 % of the weight [the Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. make] of NCO contents

24A100: "Duramate 24A-100" HMDI biuret mold poly isocyanate, 100 % of the weight of active principles, 23.5 % of the weight [the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make] of NCO contents

1: [2010/] "Desmodur TPLS 2010/1" HMDI prepolymer mold poly isocyanate, 100 % of the weight of active principles, 10.9 % of the weight [the Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. make] of NCO contents

C-L: "Coronate L" tolylene diisocyanate trimethylol propane adduct, 75 % of the weight of active principles, 13.2 % of the weight [the product made from Japanese Polyurethane] of NCO contents

TET-C: "TETRAD-C" 1, 3-screw (N and N-diglycidyl aminomethyl) cyclohexane, 100 % of the weight of active principles, weight per epoxy equivalent 100 [the Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make]

[0109]

[Table 2]

表 2 感圧接着剤組成物の配合組成及びその特性値

項目 実験 No.	アクリル系共重合体 (A)			ポリイソシアネート化合物 (B)								(B)		感圧接着剤 組成物特性値	
	種類	使用量 (重量部)	官能基 (当量部)	種類	(b ₁)		種類	(b ₂)		(b ₁) /(b ₂) (当量比)	(A) /(B) (当量比)	(b ₁) /(b ₂) (当量比)	固形分 (重量%)	粘度 (mPa·s)	
					使用量			使用量							
					(重量部)	(当量部)		(重量部)	(当量部)						
実施例 1	製造例 1	100	0.0278	N3400	1.412	0.00733	N3300	4.24	0.0220	0.333	1.06	36.7	780		
比較例 1	"	"	"	"	5.65	0.0293	"	0	0	"	"	"	750		
実施例 2	"	"	"	"	4.52	0.0234	N3300	1.130	0.00586	4.0	"	"	760		
実施例 3	"	"	"	"	3.77	0.01955	"	1.883	0.00977	2.0	"	"	760		
実施例 4	"	"	"	"	2.82	0.01466	"	2.82	0.01466	1.0	"	"	770		
実施例 5	"	"	"	"	1.883	0.00977	"	3.77	0.01955	0.5	"	"	780		
実施例 6	"	"	"	"	0.269	0.001396	"	5.38	0.0279	0.03	"	"	790		
比較例 2	"	"	"	"	0	0	"	5.65	0.0293	0	"	"	800		
実施例 7	"	"	"	N3400	1.412	0.00733	2+A100	3.93	0.0220	0.333	"	"	770		
実施例 8	"	"	"	"	"	"	2010/1	8.48	"	"	"	"	910		
実施例 9	製造例 2	"	"	"	"	"	N3300	"	"	"	"	37.1	2700		
実施例 10	製造例 3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36.7	3900		
比較例 3	製造例 4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36.8	6500		
実施例 11	製造例 5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36.5	130		
実施例 12	製造例 6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36.7	5350		
比較例 4	製造例 7	"	0.00694	"	0.353	0.001833	"	1.059	0.00550	"	"	36.9	870		
実施例 13	製造例 8	"	0.01389	"	2.68	0.01339	"	8.03	0.0417	"	4.00	36.9	830		
実施例 14	製造例 9	"	0.0556	"	1.338	0.00684	"	4.01	0.0208	"	0.50	36.4	610		
実施例 15	製造例 10	"	0.0328	"	1.668	0.00866	"	5.00	0.0260	"	1.06	36.8	780		
実施例 16	製造例 11	"	0.0208	"	1.059	0.00550	"	3.18	0.01650	"	"	36.6	790		
実施例 17	製造例 12	"	0.0625	"	3.18	0.01650	"	9.53	0.0495	"	"	36.9	780		
比較例 5	製造例 13	"	0.0375	TET-C 3.0 重量部 - 0.03 当量部								0.80	"	35.8	2790
比較例 6	製造例 14	"	0.0431	---	0	0	I C-L	3.55	0.0112	0	0.259	36.1	1650		

[0110]

[Table 3]

表 3 表面保護フィルムの物性

項目 実験 No.	初期接着力 (N/25mm)		接着力経時変化				オート クレープ特性		耐熱性	
	AG	HC	AG	HC	剥離後の表面状態	剥離後の表面状態	AG	HC	AG	HC
実施例 1	0.11	0.09	0.16	0.17	○	○	○	○	○	○
比較例 1	0.13	0.12	0.37	0.43	○	○	○	○	○	○
実施例 2	0.12	0.12	0.29	0.30	○	○	○	○	○	○
実施例 3	0.12	0.11	0.23	0.25	○	○	○	○	○	○
実施例 4	0.12	0.10	0.19	0.22	○	○	○	○	○	○
実施例 5	0.11	0.10	0.18	0.18	○	○	○	○	○	○
実施例 6	0.11	0.09	0.14	0.14	○	○	○	○	○	○
比較例 2	0.11	0.09	0.14	0.13	○	○	△	△	×	×
実施例 7	0.12	0.09	0.17	0.15	○	○	○	○	○	○
実施例 8	0.11	0.10	0.17	0.16	○	○	○	○	○	○
実施例 9	0.16	0.12	0.29	0.26	○	○	○	○	○	○
実施例 10	0.22	0.17	0.26	0.25	○	○	○	○	○	○
比較例 3	0.40	0.25	0.42	0.29	○	○	×	△	×	×
実施例 11	0.18	0.13	0.30	0.29	○	○	○	○	△	○
実施例 12	0.10	0.07	0.12	0.10	○	○	○	○	△	○
比較例 4	1.36	1.32	1.50	1.53	○	○	×	×	×	×
実施例 13	0.13	0.11	0.17	0.16	○	○	○	○	○	○
実施例 14	0.09	0.08	0.13	0.13	○	○	○	○	○	○
実施例 15	0.12	0.10	0.17	0.17	○	○	○	○	○	○
実施例 16	0.15	0.13	0.21	0.20	○	○	○	○	△	○
実施例 17	0.07	0.06	0.07	0.07	○	○	○	○	○	○
比較例 5	0.17	0.13	0.18	0.20	○	○	×	△	×	×
比較例 6	0.22	0.20	0.36	0.36	○	○	○	○	○	○

[0111]

[Effect of the Invention] The pressure sensitive adhesive constituent for optical member surface-protection films of this invention comes to contain the poly isocyanate compound (B) containing 2 functionality isocyanate compound (b₁) which has the acrylic copolymer (A) and the specific chemical structure type of the specific glass-transition-temperature (T_g) range which contains hydroxyl at least as a reactant functional group originating in two or more sorts of aliphatic series isocyanates as an indispensable component.

[0112] By being constituted, thus, the surface-protection film of this invention While having the surface-protection nature and the advanced transparency of the optical member which is an indispensable property for example, even when using it for optical members, such as a polarizing plate which prepared the layer which has detailed irregularity, such as an anti glare layer, in the front face Also after passing through the heat history on autoclave processing, a subsequent activity, and use, even if generating of adhesives layer defects, such as blistering, tunneling, and separation, is not seen but it faces exfoliation of this film from still such an optical member It can exfoliate easily, without producing un-arranging, such as turbulence of the orientation of this optical member or a liquid crystal cell, and expansion of a cel gap, exfoliation of the optical member from a liquid crystal cell.

[Translation done.]

*.NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is the type section Fig. which was protected with the surface-protection film which has the pressure sensitive adhesive layer formed with the pressure sensitive adhesive constituent of this invention and in which showing an example of a polarization film.

[Description of Notations]

- 1 : Surface-Protection Film
- 2 : Surface-Protection Base Film
- 3 : Pressure Sensitive Adhesive Layer
- 4 : Optical Member
- 5 : Pressure Sensitive Adhesive Layer
- 6 : Exfoliation Material

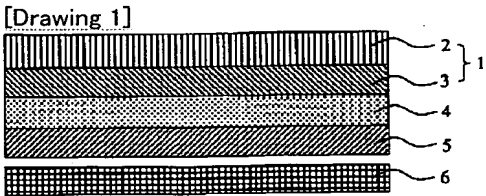
[Translation done.]

NOTICES

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-41229

(P2003-41229A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 J 175/04		C 0 9 J 175/04	4 J 0 0 4
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	4 J 0 3 4
18/79		18/79	A 4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
133/14		133/14	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-231184(P2001-231184)

(22) 出願日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(71) 出願人 000004592

日本カーバイド工業株式会社

東京都港区港南2丁目11番19号

(72) 発明者 宮崎 英樹

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社社宅3-202

(72) 発明者 江端 範充

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社社宅2-202

(72) 発明者 中川 信夫

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社佐野寮

最終頁に続く

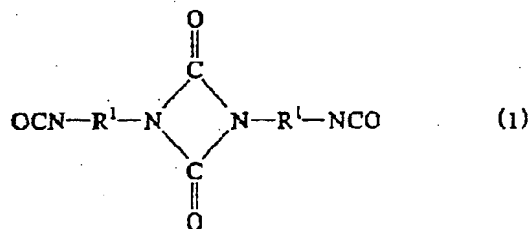
(54) 【発明の名称】 光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

(R¹はC4~8のアルキレン基を表す)

【課題】 高度な表面保護性及びフクレ、トンネリング、ハガレなどの接着剤層欠陥のなさ、並びに剥離の容易性を兼備した光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物の提供。

【解決手段】 反応性官能基として少なくともヒドロキシル基を含有する、ガラス転移温度 (T_g) -30℃以下であるアクリル系共重合体(A)、及び一般式1の2官能性イソシアネート化合物(b₁)を含む、2種以上の脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物(B)を必須成分として含んでなる光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物。

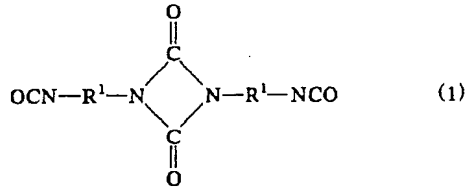


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記(A)及び(B)：

(A) 反応性官能基として少なくともヒドロキシル基を含有し、ガラス転移温度 (T_g) -30°C 以下であるアクリル系共重合体；及び

(B) 下記構造式(1)、
【化 1】



(ここで R^1 は炭素数 4～8 のアルキレン基を表す) を有する二官能性イソシアネート化合物 (b_1) を含む、2 種以上の脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物；を必須成分として含んでなることを特徴とする光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物。

【請求項 2】 アクリル系共重合体 (A) が、アクリル酸エステル又は、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを、該アクリル系共重合体 (A) の重量に基づいて合計 50 重量% 以上共重合してなるものである請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 3】 アクリル系共重合体 (A) の重量平均分子量 (M_w) が 30 万以上で、且つ重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 M_w/M_n で表される分子量分布が 15 以下である請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 4】 アクリル系共重合体 (A) がさらにカルボキシル基を含有する請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 5】 アクリル系共重合体 (A) が、下記単量体 (a) 1)～(a4)、

(a1) 下記一般式(2)、
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOR}^2$ (2)

(ここで R^2 は、炭素数 4～10 の直鎖又は分枝鎖アルキル基を表す) で示され、その単独重合体のガラス転移温度 (T_g) が -50°C 以下であるアクリル酸エステル 50～99.5 重量%、

(a2) 分子内にヒドロキシル基を有する単量体 0.5～10 重量%、

(a3) 分子内にカルボキシル基を有する単量体 0～5 重量%、

(a4) 上記単量体 (a1)～(a3) と共重合可能で、該単量体 (a1)～(a3) 以外の共単量体 0～49.5 重量%、

〔但し、単量体 (a1)～(a4) の合計を 100 重量% とする〕を共重合してなるものである請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 6】 ヒドロキシル基を含有する単量体 (a2) が、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルである請求項 5 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 7】 ヒドロキシル基含有アクリル酸エステルが

4-ヒドロキシブチルアクリレートである請求項 6 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 8】 カルボキシル基を含有する単量体 (a3) が、炭素数 3～5 の α, β -不飽和モノ-又はジ-カルボン酸である請求項 5 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 9】 ポリイソシアネート化合物 (B) の含有量が、アクリル系共重合体 (A) 中の反応性官能基 1 当量に対して 0.1～6 当量の範囲である請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

10 【請求項 10】 ポリイソシアネート化合物 (B) における二官能性イソシアネート化合物 (b_1) 以外の脂肪族ポリイソシアネート化合物 (b_2) が、1 種以上の二官能性及び/又は三官能性ポリイソシアネート化合物である請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 11】 用いられる二官能性イソシアネート化合物 (b_1) と脂肪族ポリイソシアネート化合物 (b_2) との当量比 (b_1/b_2) が 0.01～10 の範囲である請求項 10 に記載の感圧接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶表示板など光学部材表面の一次保護のために使用される保護フィルム用感圧接着剤組成物に関するものであり、詳しくは、反応性官能基として少なくともヒドロキシル基を含有する、特定ガラス転移温度 (T_g) 範囲のアクリル系共重合体 (A)、及び特定の化学構造式を有する 2 官能性イソシアネート化合物 (b_1) を含む、2 種以上の脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物 (B) を必須成分として含む光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示板は、薄型軽量であること、消費電力が少なく済むことなどから、近年、各種の情報関連機器、例えばワープロやノート型パソコンなどの画面表示装置として利用されている。このような液晶表示板には、本体である液晶を内包したガラスセル(液晶セル)と共に偏光板や位相差板などの光学部材が用いられている。これらの光学部材のうち、例えば偏光板は、通常、ポリビニルアルコール (PVA) フィルムからなる偏光素子と、その機械的強度を保持するため該偏光素子の両面に貼り合わされている酸化したトリアセチルセルロース (TAC) フィルムからなる保護層により構成され、また該偏光板の液晶表示板正面となる側の表面には、偏光板を傷や汚染から守り、さらにその用途に応じた機能を付与するために機能層が形成されることが多い。この機能層には、偏光板への蛍光灯などの写り込み像を拡散してその表示を見やすくするために表面に微細な凹凸を形成するアンチグレア層；偏光板の表面硬度を高くして耐擦傷性を付与するハードコート層；偏光板の表面での外光反射を抑制して表示を見やすくするアンチ

リフレクション層；などがある。そして偏光板は、感圧接着剤を介して液晶セルに貼着されている。

【0003】これらの光学部材は、通常、打抜加工、検査、輸送、液晶表示板の組立などの各工程を経る間にその表面が汚染されたり損傷したりしないように、さらに表面保護フィルムで接着被覆されて長尺の光学部材積層体として形成され、それらの工程の後、その表面保護フィルムは表面保護が不要となった段階で光学部材から剥離除去される。なお、液晶表示板の組立工程などでは、光学部材と液晶セルとの接着状態の安定化を目的に、オートクレーブ処理といわれる加熱加圧処理が施されることもしばしばであり、さらに必要に応じて、該オートクレーブ処理において生じる歪みを解除するために、例えば90℃など、ある程度的高温で数時間エージング処理される。

【0004】このような表面保護フィルムには、光学部材の表面保護が必要とされる間は、該部材の表面上でずれを生じたり表面から脱落したりすることがない程度にその表面に接着していると共に、液晶の性能など各種の検査に支障を来さないように、高度に透明であること及びフクレ、トンネリング、ハガレなど接着剤層内及び該接着剤層と光学部材との界面に欠陥がないことが要求される。このような欠陥部分が存在するとき、その部分の光学部材の表面にはクモリや汚染が発生していることが多い。そして光学部材からの該フィルムの剥離に際しては、剥離に伴う歪みによって光学部材や液晶セルを損傷することがないように、また液晶セルから光学部材が剥離してしまうなどの不都合が生じないように、容易に剥離できることが必要である。

【0005】上記のフクレ、トンネリング、ハガレなどの発生は、液晶表示板の組立工程などにおける加熱により、吸湿性や透湿性を有する偏光板などの内部からのガスや表面の水分などに起因し、或いは表面保護ベースフィルムの収縮などにも起因するものであるが、特に表面にアンチグレア層など微細な凹凸を有する層を設けた偏光板の場合には、表面保護フィルムの感圧接着剤層の、該アンチグレア層などの表面への濡れの度合が問題になる。この濡れが不十分な場合には、内包された空気がオートクレーブ処理などにより膨脹して偏光板のアンチグレア層と表面保護フィルムの感圧接着剤層との間にフクレを生じ、また加圧下のオートクレーブ処理ではフクレが視認されない程度には感圧接着剤が濡れていたとしても、引き続いての高温エージング処理で、圧縮されていた空気の微小泡が圧力の解除と加熱とによって膨脹してフクレとなって現れることもしばしばである。またフクレ、トンネリング、ハガレなどは、該接着剤層の光学部材への接着力が弱すぎる場合に特に生じやすい。

【0006】また従来の表面保護フィルムの多くは、上記の加工工程で光学部材の表面保護のために十分な程度の接着性を有している場合、経時的にその光学部材に対

する接着力を上昇させて剥離する際の接着力が高くなり過ぎる傾向があり、剥離のための作業効率が悪く、その上剥離に伴う歪みによって光学部材や液晶セルの配向の乱れ、セルギャップの拡大などの不都合さえ生じることがある。特に上記のアンチグレア層などを設けた偏光板では接着力が上昇しやすく、中でもエージング処理などによってもフクレが生じない程度に濡れが十分である場合には、接着力が高くなり過ぎる傾向にあり、さらに表面保護フィルムの剥離に際しては、手剥離で行われることが多く、例えば300mm/分など通常の試験に用いられる剥離速度におけるよりは、一般に大きな剥離力が掛かることになる。

【0007】これらの問題点の1つ又は幾つかを解消するため、従来から幾多の提案が知られている。例えば、特開平9-208910号公報には、適度の粘着力と優れた再剥離性を有すると共に、フクレやトンネリングが生じないことを目的にした粘着剤組成物及びそれを用いた表面保護フィルムが開示されている。この提案における粘着剤は、アルキル基の炭素数が1～9のアクリル酸アルキルエステルを主成分とし、これに水酸基及び／又はカルボキシル基を含有する共重合可能な不飽和モノマー、アルキル基の炭素数が16～22の(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び反応性乳化剤をそれぞれ特定量共重合してなるアクリル系共重合体に、イソシアネート系などの架橋剤を特定量配合してなるものである。

【0008】しかしながら上記提案の粘着剤を用いた表面保護フィルムでは、確かにフクレやトンネリングの発生を抑制することは可能であったが、再剥離性はまだ必ずしも十分とはいいがたく、特に被着体としてアンチグレア層を有する偏光板を用いた場合にはその剥離力が実用に供し得ないほど大きなものとなることが判明した。

【0009】さらに、例えば、特開2001-33624号公報には、温度や湿度等の環境変化によっても光学部材から剥離することがなく、且つ剥離時には糊残りなく光学部材から剥離分離できるという基本的性能を満足させつつ、エージング等の加熱処理後においても光学部材の損傷や液晶セルからの剥離なしに容易に剥離分離できる表面保護フィルムを得ることを目的とした表面保護フィルムであって、剥離速度300mm/分で180°剥離において、80℃放置の接着力が常温放置の接着力の1.3倍以内である表面保護フィルムが開示されている。この第2の提案の具体例には、2-エチルヘキシルアクリレート／酢酸ビニル／アクリル酸=54.1/43.2/2.7(重量%)のアクリル系共重合体100重量部に対して四官能性エポキシ系架橋剤3重量部からなるアクリル系粘着剤が記載されている。

【0010】しかしながら上記第2の提案の粘着剤は、本発明者等の追試の結果によれば、確かに被着体としてステンレス鋼板を用いた接着力試験では、80℃放置の接着力が常温放置の接着力の1.3倍以内となっていたが、被着体として、例えば表面にアンチグレア層を有す

10

20

30

40

50

る偏光板を用いたときには、オートクレーブ処理後に90℃で2時間エージング処理を行ったところ、偏光板表面と表面保護フィルムとの間に多数のフクレが発生するなどの問題があることが判明した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、前記従来の光学部材表面保護フィルム用の感圧接着剤組成物が有している問題点を解決するために、アクリル系感圧接着剤の改良研究を行ってきた。その結果、例えば、2-エチルヘキシルアクリレートを主体にしてこれに4-ヒドロキシブチルアクリレート及びアクリル酸を共重合した、重量平均分子量(Mw)約60万、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比Mw/Mn約10である分子量分布を有するアクリル系共重合体に、特定の分子構造を有する二官能性イソシアネート化合物(b₁)を含む、2種以上の脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物を配合することによって得られるアクリル系感圧接着剤組成物が、前記の課題をことごとく解決することのできる優れた感圧接着剤組成物であることを見だし、さらに研究を進めて本発明を完成した。

【0012】

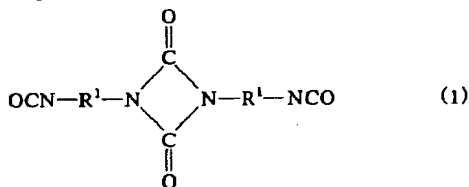
【課題を解決するための手段】本発明に従えば、下記(A)及び(B)：

(A) 反応性官能基として少なくともヒドロキシル基を含有し、ガラス転移温度(T_g) -30℃以下であるアクリル系共重合体；及び

【0013】(B) 下記構造式(1)、

【0014】

【化2】



(ここでR¹は炭素数4～8のアルキレン基を表す)

【0015】を有する二官能性イソシアネート化合物(b₁)を含む、2種以上の脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物；を必須成分として含んでなることを特徴とする光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物が提供される。

【0016】以下本発明を詳細に説明する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるアクリル系共重合体(A)は、アクリル酸エステル又は、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを主成分量、例えば該アクリル系共重合体(A)の重量に基づいて合計50重量%以上共重合されてなり、且つ分子内にヒドロキシル基を含有するものである。また該アクリル系共重合体(A)は、必要に応じて、その分子内にさらにヒドロキシル基

以外の官能基、例えばカルボキシル基を含有することもできる。

【0018】本発明に特に好適に用いられるアクリル系共重合体(A)は、具体的には、必須成分として、下記単量体(a₁)及び(a₂)、

【0019】(a₁) 下記一般式(2)、



(ここでR¹は、炭素数4～10の直鎖又は分枝鎖アルキル基を表す)で示され、その単独重合体のガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であるアクリル酸エステル〔以下、アクリル酸エステル(a₁)又は単に単量体(a₁)ということがある〕、及び

【0020】(a₂) 分子内にヒドロキシル基を有する単量体〔以下、ヒドロキシル基含有単量体(a₂)又は単に単量体(a₂)ということがある〕を共重合してなり、さらに必要に応じてこれら単量体(a₁)及び(a₂)と共に、下記単量体(a₃)及び/又は(a₄)

【0021】(a₃) 分子内にカルボキシル基を有する単量体〔以下、カルボキシル基含有単量体(a₃)又は単に単量体(a₃)ということがある〕、及び/又は

【0022】(a₄) 上記単量体(a₁)～(a₃)と共重合可能で、該単量体(a₁)～(a₃)以外の共単量体〔以下、共単量体(a₄)又は単に単量体(a₄)ということがある〕を共重合してなるものであることが好ましい。

【0023】上記一般式(2)のアクリル酸エステル(a₁)は、炭素数4～10の直鎖又は分枝鎖アルキル基を有し、その単独重合体のガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であるアクリル酸エステルであるが、その具体例は、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、イソノニルアクリレートなどが挙げられ、これらの中でも、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレートが好ましい。これらのアクリル酸エステルは、それぞれ単独で使用してもよく、また2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0024】なお、ここでいう「単独重合体のガラス転移温度(T_g)」には、L. E. ニールセン著、小野木宣治訳「高分子の力学的性質」第11～35頁に記載されている単量体のガラス転移温度が適用される。

【0025】前記のアクリル酸エステル(a₁)の共重合量は、アクリル酸共重合体(A)を構成する前記単量体成分(a₁)～(a₄)の合計100重量%に基づいて、一般に50～99.5重量%、好ましくは70～99重量%、さらに好ましくは80～97.9重量%の範囲であるのがよい。アクリル酸エステル(a₁)の共重合量が該上限値以下であれば、再剥離時の接着力が大きくなりすぎることがなく、特に加熱処理などを行った場合でも光学部材の損傷や液晶セルからの光学部材の剥離などの不都合を生じることなく表面保護フィルムを容易に剥離することができるので好ましく、

一方該下限値以上であれば、オートクレーブ処理やエージング処理によっても偏光板表面と表面保護フィルムの感圧接着剤層との間にフクレを生じることがないので好ましい。

【0026】前記ヒドロキシル基含有単量体(a2)の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、アリルアルコール、メタリルアルコールなどを挙げることができ、これらの中でも、単量体(a1)との共重合性の観点からヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルを用いるのが好ましく、特に4-ヒドロキシブチルアクリレートの使用が好ましい。これら単量体(a2)は、それぞれ単独で使用してもよく、また2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0027】これらヒドロキシル基含有単量体(a2)の共重合量は、前記単量体成分(a1)～(a4)の合計100重量%に基づいて、一般に0.5～10重量%、好ましくは1～7重量%、さらに好ましくは2～5重量%の範囲であるのがよい。単量体(a2)の共重合量が該下限値以上であれば、再剥離時の接着力が大きくなりすぎることがなく、特に加熱処理などを行った場合でも光学部材の損傷や液晶セルからの光学部材の剥離などの不都合を生じることなく表面保護フィルムを容易に剥離することができるので好ましく、一方該上限値以下であれば、オートクレーブ処理やエージング処理によっても偏光板表面と表面保護フィルムの感圧接着剤層との間にフクレを生じることがないので好ましい。

【0028】本発明においてこれら単量体(a1)及び(a2)と共に、必要に応じて用いられる、前記カルボキシル基含有単量体(a3)の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸など、炭素数3～5の α, β -不飽和モノ-又はジ-カルボン酸を挙げることができ、これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸の使用が好ましい。これら単量体(a3)は、それぞれ単独で使用してもよく、また2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0029】これらカルボキシル基含有単量体(a3)の共重合量は、前記単量体成分(a1)～(a4)の合計100重量%に基づいて、一般に0～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、さらに好ましくは0.1～2重量%の範囲であるのがよい。単量体(a3)の共重合量が該上限値以下であれば、ポリイソシアネート化合物を配合した後の感圧接着剤組成物のポットライフが使用に耐える程度に十分であるので好ましく、一方該下限値以上であれば、再剥離時

の接着力が大きくなりすぎることがなく、特に加熱処理などを行った場合でも光学部材の損傷や液晶セルからの光学部材の剥離などの不都合を生じることなく表面保護フィルムを容易に剥離することができるので好ましい。

【0030】本発明においてこれら単量体(a1)及び(a2)と共に、又は単量体(a1)～(a3)と共に必要に応じて用いられる、前記共単量体(a4)の具体例としては、前記(a1)以外のアクリル酸エステル、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-プロピルアクリレート、i-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、トリデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、オレイルアクリレート等(好ましくはメチルアクリレート)；メタクリル酸エステル、例えば、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等(好ましくはメチルメタクリレート)；飽和脂肪酸ビニルエステル、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、「バーサチック酸ビニル」(商品名)等(好ましくは酢酸ビニル)；芳香族ビニル単量体、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等；及びシアン化ビニル単量体、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等；を挙げることができる。

【0031】また共単量体(a4)としては、例えば、ジメチルマレート、ジ-n-ブチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルマレート、ジ-n-オクチルマレート、ジメチルフマレート、ジ-n-ブチルフマレート、ジ-2-エチルヘキシルフマレート、ジ-n-オクチルフマレート等のマレイン酸もしくはフマル酸のジエステル；も使用可能である。

【0032】さらに共単量体(a4)としては、必要に応じて、分子内に1個のラジカル重合性不飽和基の他に少なくとも1個の官能基を有する単量体であって、上記単量体(a2)及び(a3)以外の単量体(以下、官能性共単量体ということがある)を共重合することもできる。

【0033】このような官能性共単量体としては、官能基として、例えば、アミド基もしくは置換アミド基、アミノ基もしくは置換アミノ基、低級アルコキシル基又はエポキシ基等を有する単量体を挙げることができ、また、分子内にラジカル重合性不飽和基を2個以上有する単量体も使用できる。

【0034】これら官能性共単量体の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、N-i-ブトキシメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド(好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド)等のアミド基もしくは置換アミド基含有単量体；例えば、アミノエチルア

10

20

30

40

50

クリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基もしくは置換アミノ基含有単量体；

【0035】例えば、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-n-ブトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2-エトキシエトキシエチルアクリレート、2-n-ブトキシエトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-n-ブトキシエチルメタクリレート、2-メトキシエトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエトキシエチルメタクリレート、2-n-ブトキシエトキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート等の低級アルコキシル基含有単量体；例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジリアルルエーテル、グリシジルメタリアルルエーテル等のエポキシ基含有単量体；

【0036】例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等の2個以上のラジカル重合性不飽和基を有する単量体；等の単量体群を挙げることができる。

【0037】これら共単量体(a4)の共重合量は、前記単量体成分(a1)～(a4)の合計100重量%に基づいて、一般に0～49.5重量%、好ましくは0～30重量%、さらに好ましくは0～20重量%の範囲であるのがよい。単量体(a4)の共重合量が該上限値以下であれば、オートクレーブ処理やエージング処理によっても偏光板表面と表面保護フィルムの感圧接着剤層との間にフクレを生じることがないので好ましい。

【0038】本発明に用いられるアクリル系共重合体はまた、そのガラス転移温度(T_g)が-30℃以下であることが必要であり、好ましくは-40℃以下、さらに好ましくは-50℃以下であるのがよい。T_gが該温度を超えて高すぎると、感圧接着剤層が硬く流動しにくくなり、特に表面にアンチグレア層などを有する偏光板に用いたとき、感圧接着剤がアンチグレア層の凹凸を十分に濡らすことができず、そのためオートクレーブ処理やエージング処理によって、感圧接着剤層とアンチグレア層との間にわずかに残存する空気が膨服して偏光板表面と表面保護フィルムの感圧接着剤層との間にフクレを生じること

があるので好ましくない。

【0039】なお本発明において、アクリル系共重合体のガラス転移温度(T_g)は下記により測定決定された値である。

【0040】ガラス転移温度(T_g)

下記(1)～(3)に従って測定する。

(1) アクリル系共重合体溶液を剥離紙に塗布し、100℃で1分間乾燥し、フィルム状のアクリル系共重合体を得る。

(2) 厚さ約0.05mmアルミニウム箔製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、(1)で得た試料約10mgを秤量したものを測定試料とする。

(3) セイコー電子工業(株)製SSC-5000型示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)を用い、-150℃から昇温速度10℃/minで測定する。

【0041】本発明に用いられるアクリル系共重合体は、その重量平均分子量(M_w)が、一般に30万以上、好ましくは35万以上、さらに好ましくは40～80万であるのがよい。該重量平均分子量(M_w)が該下限値以上であれば、再剥離時の接着力が大きくなりすぎることがなく、特に加熱処理などを行っても光学部材の損傷や液晶セルからの光学部材の剥離などの不都合を生じることなしに表面保護フィルムを容易に剥離することができるので好ましい。一方該上限値以下であれば、得られる感圧接着剤層の流動性が優れており、表面に微小の凹凸を有する偏光板に用いたときでも、感圧接着剤が偏光板表面を十分に濡らすことができるため、オートクレーブ処理やエージング処理によっても偏光板表面と表面保護フィルムの感圧接着剤層との間にフクレを生じることがないので好ましい。

【0042】また本発明に好適に用いられるアクリル系共重合体は、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比M_w/M_nで表される分子量分布が、一般に15以下、好ましくは2～12の範囲であるのがよい。M_w/M_nの値が該上限値以下であれば、再剥離時の接着力が大きくなりすぎることがなく、特に加熱処理などを行っても光学部材の損傷や液晶セルからの光学部材の剥離などの不都合を生じることなしに表面保護フィルムを容易に剥離することができるので好ましい。

【0043】なお本明細書における上記重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)の値には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、定法に従って測定された値が用いられる。

【0044】本発明に用いられるアクリル系共重合体(A)の重合方法は、特に制限されるものではなく、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの公知の方法により重合できるが、重合により得られた共重合体の混合物を用いて本発明の感圧接着剤組成物を製造するに当り、処理工程が比較的簡単で且つ短時間で入ることから溶液重合により重合することが好ましい。

【0045】溶液重合は、一般に、重合槽内に所定の有機溶媒、単量体、重合開始剤、及び、必要に応じて用いられる連鎖移動剤を仕込み、窒素気流中又は有機溶媒の還流温度で、攪拌しながら数時間加熱反応させることにより行われる。この場合に有機溶媒、単量体及び／又は重合開始剤の少なくとも一部を逐次添加してもよい。

【0046】上記の重合用有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、テトラリン、デカリン、芳香族ナフサなどの芳香族炭化水素類；例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-デカン、ジペンテン、石油スピリット、石油ナフサ、テレピン油などの脂肪系もしくは脂環族炭化水素類；例えば、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸2-ヒドロキシエチル、酢酸2-ブトキシエチル、酢酸3-メトキシブチル、安息香酸メチルなどのエステル類；例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンなどのケトン類；例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類；例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、*s*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類；などを挙げることができる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

【0047】これら重合用有機溶媒のうち、前記アクリル系共重合体(A)の重合に際しては、重合反応中に連鎖移動を生じにくい有機溶媒、例えば、エステル類、ケトン類を使用することが好ましく、特に、アクリル系共重合体(A)の溶解性、重合反応の容易さなどの点から、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンなどの使用が好ましい。

【0048】前記の重合開始剤としては、通常の溶液重合で利用できる有機過酸化物、アゾ化合物などを使用することが可能である。

【0049】このような有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、カプロイルパーオキシド、ジ-*i*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-*α*-アミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス

(4,4-ジ-*t*-オクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-*α*-クミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)ブタン、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-オクチルパーオキシシクロヘキシル)ブタンなどが挙げられ、アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビス-*i*-ブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリルなどを挙げることができる。

【0050】これら有機過酸化物のうち、前記アクリル系共重合体(A)の重合に際しては、重合反応中にグラフト反応を起こさない重合開始剤が好ましく、特にアゾビス系が好ましい。その使用量は、通常、単量体合計100重量部に対して0.01~2重量部、好ましくは0.1~1.0重量部である。

【0051】また、本発明発明に用いられるアクリル系共重合体(A)の製造に際しては、連鎖移動剤は使用しないのが普通であるが、本発明の目的及び効果を損なわない範囲で、必要に応じて使用することは可能である。

【0052】このような連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸；シアノ酢酸の炭素数1~8のアルキルエステル類；ブromo酢酸；ブromo酢酸の炭素数1~8のアルキルエステル類；アントラセン、フェナントレン、フルオレン、9-フェニルフルオレンなどの芳香族化合物類；*p*-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、*p*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロフェノール、*p*-ニトロトルエンなどの芳香族ニトロ化合物類；ベンゾキノ、2,3,5,6-テトラメチル-*p*-ベンゾキノなどのベンゾキノ誘導体類；トリブチルボランなどのボラン誘導体；四臭化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラブromoエタン、トリブromoエチレン、トリクロロエチレン、ブromoトリクロロメタン、トリブromoメタン、3-クロロ-1-ブropenなどのハロゲン化炭化水素類；クロラール、フラルデヒドなどのアルデヒド類；炭素数1~18のアルキルメルカブタン類；チオフェノール、トルエンメルカブタンなどの芳香族メルカブタン類；メルカプト酢酸、メルカプト酢酸の炭素数1~10のアルキルエステル類；炭素数1~12のヒドロキシアルキルメルカブタン類；ピネン、ターピノレンなどのテルペン類；などを挙げることができる。

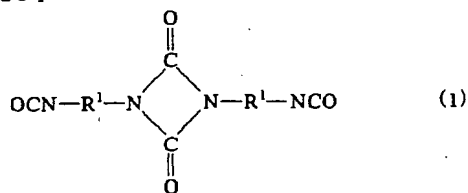
【0053】重合温度としては、一般に約30~180℃、好ましくは40~150℃、より好ましくは50~90℃の範囲である。

【0054】なお、溶液重合法などで得られた重合物中に未反応の単量体が含まれる場合は、該単量体を除くために、メタノールなどによる再沈澱法で精製することも可能である。

【0055】本発明の光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物は、必須成分として、以上述べたアクリル系共重合体(A)と共に、下記構造式(1)、

[0056]

[化3]



(ここでR¹は炭素数4～8のアルキレン基を表す)

【0057】を有する二官能性イソシアネート化合物(b₁)を含む、2種以上の脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物(B)を必須成分として含有することを特徴とするものである。

【0058】本発明者等は、光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物の最も重要な性質である偏光板などの光学部材からの再剥離性、特に光学部材と共にオートクレープ処理や高温エージング処理などの熱履歴を受けた後の再剥離性の改善について研究を行ってきた。その結果、上記構造式(1)で示されるポリイソシアネート化合物を含む2種以上の脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物を用いることによって、再剥離性を格段に改善しうることを見出した。

【0059】本発明で使用するこのできる前記構造式(1)で示されるウレジオン構造を有するポリイソシアネート化合物(b₁)としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)の2量体に基づくポリイソシアネート化合物を挙げることができ、この化合物は、例えば「デスモジュールN3400」〔住化バイエルウレタン(株)製〕として販売されている。

【0060】本発明において、前記構造式(1)で示されるポリイソシアネート化合物(b₁)と共に使用される、脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物(b₂)としては、HMDIの3量体に基づくイソシアヌレート構造を有するもの、例えば、「コロネートHX」、「コロネートHK」、「コロネート2096」、「コロネート2230」、「コロネート2092」〔以上日本ポリウレタン(株)製〕、「タケネートD-170N」、「タケネートD-170HN」、「タケネートD-172N」、「タケネートD-175HN」、「タケネートD-177N」〔以上武田薬品工業(株)製〕、「デュラネートTPA-100」、「デュラネートTHA-100」、「デュラネートTSA-100」〔以上旭化成工業(株)製〕、「スミジュールN3390EA」、「スミジュールN3300」〔以上住化バイエルウレタン(株)製〕；HMDIに基づくビウレット構造を有するもの、例えば、「タケネートD-165N90PX」〔武田薬品工業(株)製〕、「デュラネート24A-100」、「デュラネート22A-75PX」〔以上旭化成工業(株)製〕、「デスモジュールN100」、「デスモジュールN75」、「デスモジュールN3200」〔以上住化バイエルウレタン(株)製〕；HMDIとトリメチロールプロパン(TMP)との付加物、例えば、「コロネートHL」、「コロネート

2094」、「コロネートHL-S」〔以上日本ポリウレタン(株)製〕、「タケネートD-160N」〔武田薬品工業(株)製〕、「デュラネートP301-75E」〔旭化成工業(株)製〕、「スミジュールHT」〔住化バイエルウレタン(株)製〕；HMDIに基づくプレポリマー構造を有するもの、例えば、「デスモジュールTPLS2010/1」、「デスモジュールE-3265」〔以上住化バイエルウレタン(株)製〕；HMDIに基づくオキサジアジントリオン構造を有するもの、例えば、「タケネートD-190N」〔武田薬品工業(株)製〕などの二官能性及び／又は三官能性ポリイソシアネート化合物を挙げることができる。

【0061】これらのポリイソシアネート化合物(B)の使用量〔ポリイソシアネート化合物(b₁)及び(b₂)の合計〕は、アクリル系共重合体(A)中の反応性官能基1当量に対して、一般に0.1～6当量、好ましくは0.3～4、特に好ましくは0.5～2の範囲であるのがよい。該使用量が該下限値以上であれば、再剥離時の接着力が大きくなりすぎることがなく、特に加熱処理などを行っても光学部材の損傷や液晶セルからの光学部材の剥離などの不都合を生じることなしに表面保護フィルムを容易に剥離することができるので好ましく、また該上限値以下であれば、オートクレープ処理やエージング処理によっても偏光板表面と表面保護フィルムの感圧接着剤層との間にフクレを生じることがないので好ましい。

【0062】また、用いられる二官能性イソシアネート化合物(b₁)と脂肪族ポリイソシアネート化合物(b₂)との当量比(b₁/b₂)は、一般に0.01～10、好ましくは0.05～5、特に好ましくは0.1～3の範囲であることが望ましい。該当量比が該上限値以下であれば、再剥離時の接着力が大きくなりすぎることがなく、特に加熱処理などを行っても光学部材の損傷や液晶セルからの光学部材の剥離などの不都合を生じることなしに表面保護フィルムを容易に剥離することができるので好ましく、一方該下限値以上であれば、オートクレープ処理やエージング処理によっても偏光板表面と表面保護フィルムの感圧接着剤層との間にフクレを生じることがないので好ましい。

【0063】本発明の光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物には、以上述べたアクリル系共重合体(A)及びポリイソシアネート化合物(B)の他に、必要に応じて、保護フィルム用感圧接着剤組成物に通常配合される配合物、例えば、耐候性安定剤、タッキファイヤー、可塑剤、軟化剤、染料、顔料、無機充填剤などを適宜配合することができる。

【0064】かくして得られる本発明の光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物は、光学部材表面保護フィルムを作製するため、適宜の透明な表面保護ベースフィルムの少なくとも一方の面に、従来公知の方法によって感圧接着剤層を形成するために用いられる。

【0065】上記表面保護ベースフィルムとしては、特に限定されるものではないが、透視による光学部材の検

査や管理の観点から、例えば、ポリエステル系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂などからなるフィルムを挙げることができる。ベースフィルムの厚さもまた特に限定されないが、一般には500 μm 以下、好ましくは5 \sim 300 μm 、さらに好ましくは10 \sim 200 μm 程度の厚さを例示することができる。これらベースフィルムの片面又は両面には、剥離時の帯電防止を目的に、帯電防止層が設けられていてもよい。また該ベースフィルムの、感圧接着剤層が設けられる側の表面には、感圧接着剤層との密着性を向上させるためにコロナ放電処理等が施されていてもよい。

【0066】形成される感圧接着剤層の厚さは、保護フィルムの求められる接着力や光学部材表面粗さなどに応じて適宜設定することができ、一般に1 \sim 500 μm 、好ましくは5 \sim 200 μm 、さらに好ましくは10 \sim 100 μm 程度の厚さを例示することができる。

【0067】感圧接着剤層の形成方法としては、本発明の感圧接着剤組成物を、そのまま又は、必要に応じて適宜の溶媒で希釈し、これを表面保護ベースフィルムに直接塗布・乾燥して溶媒を除去する方法を採用することができる。また、先ずシリコン樹脂等により離型処理が施された紙やポリエステルフィルム等の適宜のフィルムからなる剥離シート上に、本発明の感圧接着剤組成物を塗布し、加熱乾燥して感圧接着剤層を形成させ、次に該剥離シートの接着剤層側を表面保護ベースフィルムに圧接して該接着剤層を該保護フィルムに転写させることもできる。

【0068】かくして得られる保護フィルムは、光学部材の表面に積層されて、その光学部材の表面が汚染されたり損傷したりしないよう保護し、該光学部材が液晶表示板などに加工される際には、該保護フィルムが光学部材に積層された状態のまま、打抜加工、検査、輸送、液晶表示板の組立などの各工程に供され、必要に応じて、オートクレーブ処理や高温エージング処理などの加熱加圧処理が施され、表面保護が不要となった段階で光学部材から剥離除去される。

【0069】次に、本発明における表面保護フィルム及びそれが用いられる光学部材について説明する。

【0070】本発明における表面保護フィルムが用いられる光学部材には、一般に、偏光板及び位相差板が含まれる。

【0071】上記偏光板の具体例としては、その主要部分である偏光子が、通常、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体部分鹸化物フィルムなどの親水性高分子フィルムにヨウ素及び／又は二色性染料を吸着させて延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物、ポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物などのポ

リエン配向フィルムなどによって形成されており、必要に応じて、その偏光子の一方又は両方の表面に、例えば前記表面保護ベースフィルムに用いられているものと同様の透明保護層が設けられていてもよい。透明保護層の厚さは、特に限定されるものではないが、一般には500 μm 以下、好ましくは5 \sim 300 μm 、さらに好ましくは10 \sim 200 μm 程度の厚さを例示することができる。

【0072】また透明保護層の視認側の表面には、必要に応じて、光の拡散性や防眩性を付与するために、0.5 \sim 20 μm 程度の透明微小粒子を含有させて、表面に微細凹凸構造を形成されていてもよく、さらに該透明保護層の視認側の表面をバフ処理等によって粗面化されていてもよい。さらにまた、該透明保護層の視認側の表面に、表面に微細凹凸構造を有するか又は表面が粗面化された防眩層がさらに積層されていてもよい。

【0073】前記位相差板の具体例としては、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアリレート、ポリアミドなどのフィルムを延伸処理してなる複屈折フィルム、液晶ポリマーの配向フィルムなどを挙げることができる。

【0074】位相差板は、例えば1/2、1/4などの各種波長板や、液晶層の複屈折による着色又は視覚などの補償を目的としたものなどの使用目的に応じた適宜の位相差を有するものであってよく、厚さ方向の屈折率を制御した傾斜配向フィルムであってもよい。また2種以上の位相差板を積層したものであってもよい。

【0075】本発明における表面保護フィルムは、上述の本発明の感圧接着剤組成物からなる感圧接着剤層が、表面保護ベースフィルムの光学部材と接する側（視認側の反対側）の表面に形成されているものであり、表面保護フィルムを光学部材の表面に貼着するための感圧接着剤層が、上述の本発明の感圧接着剤組成物で形成されている以外は、従来の表面保護フィルムと同様に構成されているものである。すなわち、例えば図1に示すように、本発明における表面保護フィルム1は、表面保護ベースフィルム2と、該ベースフィルムの表面に形成された感圧接着剤層3とから構成されている。

【0076】上記感圧接着剤層3は、その厚さが、乾燥厚で10 \sim 50 μm 、特に15 \sim 30 μm であることが好ましい。

【0077】表面保護フィルムは感圧接着剤層3によって光学部材4に貼付され、光学部材4は感圧接着剤層5により液晶セルなどのガラスセル（図示せず）に接合されるが、ガラスセルと接合される前は、感圧接着剤層5は、通常、剥離紙6によってその表面が保護されている。

【0078】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、実施例及び比較例におい

て用いた、試験片の作成、並びに各種の試験方法及び評価方法は以下のとおりである。

【0079】(1) 試験用感圧接着シートの作成

シリコン系離型剤で表面処理された離型紙上に、乾燥後の塗工量が25g/m²となるように、感圧接着剤組成物を塗布し、100℃で60秒間熱風循環式乾燥機にて乾燥して感圧接着剤層を形成した後、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム〔商品名：E5001；東洋紡績(株)製〕上に該感圧接着剤層面が接するように載置し、加圧ニップロールを通して圧着して貼り合わせた後、23℃、65% RHで10日間養生を行って試験用表面保護フィルムを得た。

【0080】(2) 初期接着力の測定

前(1)項により作製した試験用表面保護フィルムを25mm×150mmにカットしたのち、この表面保護フィルム片を、卓上ラミネート機を用いて、アンチグレア処理された偏光フィルム〔商品名：SQ-1852AP-AG6；住友化学工業(株)製〕(AG)及びアンチグレア処理のない偏光フィルム〔商品名：SQ-1852AP-HC；住友化学工業(株)製〕(HC)に圧着して試験サンプルとした。このサンプルを23℃、65%RHの条件下で24時間放置(コンディショニング処理)した後、180°剥離における接着力(剥離速度：300mm/min)を測定した。

【0081】表面保護フィルムの両偏光フィルムに対する初期接着力は、何れも、例えば0.3N/25mm以下、さらには0.25N/25mm以下、特には0.1~0.2N/25mmであることが好ましい。

【0082】(3) 接着力経時変化の測定及び剥離後の偏光フィルムの表面状態の観察

前(2)項と同様にして作製した試験サンプルを40℃で1週間加熱処理を行い、次いでこれを23℃、65%RH条件下で約1時間放置した後、180°剥離における接着力(剥離速度：300mm/min)を測定した。

【0083】表面保護フィルムの両偏光フィルムに対する熱履歴後の接着力は、例えば0.3N以下、さらには0.25N/25mm以下、特には0.1~0.2N/25mmであることが好ましい。

【0084】また、剥離後の偏光フィルム表面の状態を目視により観察して、次の基準に従って評価した。

【0085】(評価基準)

○：剥離面に汚染及び糊残りが見られない。

×：剥離面に汚染又は糊残りが見られる。

【0086】(4) オートクレープ適性の評価

前(1)項により作製した試験用表面保護フィルムを60mm×80mmにカットしたのち、この表面保護フィルム片を、前(2)項と同様にして同じ2種の偏光フィルムに圧着した。次に、市販の感圧接着剤組成物〔ニッセツQ-1851：日本カーバイド工業(株)製〕を用いて前(1)項と同様にして離型紙上に厚さ約25μmの感圧接着剤層を形成し、この感圧接着剤層をそれぞれの偏光フィルムの背面に転

写させた後、これらを、卓上ラミネート機を用いて厚さ約2mmのガラス板に圧着して試験サンプルとした。このサンプルを、23℃、65%RHの条件下で1週間放置した後、オートクレープ処理(70℃、490kPa、30分)を行い、この試験サンプルの表面保護フィルム側の表面から目視観察により、表面保護フィルムの感圧接着剤層の、気泡の発生、剥がれの状態を評価した。評価基準は次の通りである。

【0087】(評価基準)

◎：気泡の発生が全く認められない。

○：試験サンプルのワク部分(幅約5mm)に気泡発生が僅かに認められる。

△：試験サンプルのワク部分(幅約5mm)に気泡発生が多数認められる。

×：試験サンプルの全面に少量の気泡発生が認められる。

××：試験サンプルの全面に多量の気泡発生又はトンネリングが多数認められる。

【0088】(5) 耐熱性の評価

前(4)項と同様にして作製した試験サンプルをオートクレープ処理した後、さらに90℃で2時間加熱処理して、この試験サンプルの表面保護フィルム側の表面から目視観察により、表面保護フィルムの感圧接着剤層の、気泡の発生、剥がれの状態を評価した。評価基準は次の通りである。

【0089】(評価基準)

◎：気泡の発生が全く認められない。

○：試験サンプルのワク部分(幅約5mm)に気泡発生が僅かに認められる。

△：試験サンプルのワク部分(幅約5mm)に気泡発生が多数認められる。

×：試験サンプルの全面に少量の気泡発生が認められる。

××：試験サンプルの全面に多量の気泡発生又はトンネリングが多数認められる。

【0090】アクリル系共重合体(A)の製造

製造例1

温度計、攪拌機、窒素導入管及び還流冷却器を備えた反応器内に、酢酸エチル32.5重量部を入れ、また別の容器に、単量体(a1)として2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)96.5重量部、単量体(a2)として4-ヒドロキシブチルアクリレート(HBA)3.0重量部及び単量体(a3)としてアクリル酸(AA)0.5重量部を入れ混合して単量体混合物とし、その中の25重量部を反応容器に加え、次いで該反応容器の空気を窒素ガスで置換した後、重合開始剤として1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル(ACHN)0.0125重量部を添加して、攪拌下に窒素雰囲気中で該反応容器内の混合物温度を80℃に昇温させて初期反応を開始させた。初期反応がほぼ終了した後、残りの単量体混合物75重量部、並びに酢酸エチル25重量部

及びACHN 0.2重量部の混合物をそれぞれ逐次添加しながら約1.5時間環流下で反応させ、引き続いてさらに2時間反応させた。その後、トルエン25重量部にアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.25重量部を溶解させた溶液を1時間かけて滴下し、さらに1.5時間反応させた。反応終了後、反応混合物をトルエン57.5重量部及び t -ブチルアルコール37.5重量部で希釈して、固形分35.4重量%のアクリル系共重合体溶液を得た。

【0091】得られたアクリル系共重合体溶液の粘度は760mPa・sであり、またアクリル系共重合体は、ガラス転移温度 (T_g) 約-75°C、重量平均分子量 (M_w) 約53万及び重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比M_w/M_n約9.8を有していた。

【0092】製造例2~4

製造例1において、単量体(a1)としてEHAを96.5重量部用いる代わりに、表1に示すように、単量体(a1)と共に単量体(a4)を用い、且つ単量体(a1)及び／又は単量体(a4)の種類及び／又は使用量を変えて、ガラス転移温度 (T_g) を変える以外は製造例1と同様にして、アクリル系共重合体溶液を得た。得られたアクリル系共重合体溶液の粘度、固形分、T_g、M_w及びM_w/M_nを表1に示す。

【0093】製造例5~6

製造例1において、使用する重合開始剤の量を変え、また必要に応じて溶媒の添加時期を変える以外は製造例1と同様にして、M_w及び／又はM_w/M_nの異なるアクリル系共重合体溶液を得た。得られたアクリル系共重合体溶液の粘度、固形分、T_g、M_w及びM_w/M_nを表1に示す。

【0094】製造例7~10

製造例1において、表1に示すように、単量体(a2)としてHBAを3.0重量部用いる代わりに、その使用量を変え、もしくはこれを用いず又は単量体(a2)の種類を変え、必要に応じて単量体(a1)のEHAの使用量を変え、製造例1と同様にしてアクリル系共重合体溶液を得た。得られたアクリル系共重合体溶液の粘度、固形分、T_g、M_w及びM_w/M_nを表1に示す。

【0095】製造例11~12

製造例1において、表1に示すように、単量体(a3)としてAAを0.5重量部用いる代わりに、その使用量を変え又はこれを用いず、必要に応じて単量体(a1)のEHAの使用量を変え、製造例1と同様にしてアクリル系共重合体溶液を得た。得られたアクリル系共重合体溶液の粘

度、固形分、T_g、M_w及びM_w/M_nを表1に示す。

【0096】製造例13

製造例1において、単量体(a1)としてEHA 96.5重量部、単量体(a2)としてHBA3.0重量部及び単量体(a3)としてAA 0.5重量部を用いる代わりに、単量体(a1)としてEHA 54.1重量部、単量体(a3)としてAAを2.7重量部及び単量体(a4)として酢酸ビニル (VAc) 43.2重量部を用い、単量体(a2)を用いず、さらに酢酸エチルを用いる代わりにトルエンを用いる以外は製造例1と同様にしてアクリル系共重合体溶液を得た。得られたアクリル系共重合体溶液の粘度、固形分、T_g、M_w及びM_w/M_nを表1に示す。

【0097】製造例14

製造例1に用いたと同様な反応器に、単量体(a1)としてEHA 44.0重量部及びBA43.0重量部、単量体(a2)としてHEA 5.0重量部、単量体(a4)としてステアリルアクリレート (StA) 5.0重量部及び反応性界面活性剤「アデカリアソープSE-10N」〔1-アリル-2-ノニルフェニル-3-ポリオキシエチレン (n=10) 硫酸エステルアンモニウム塩；旭電化(株)製〕3.0重量部、酢酸エチル150重量部並びにアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.2重量部を仕込み窒素ガス気流中68°Cで8時間重合反応を行った。反応終了後、反応混合物を t -ブチルアルコール35.5重量部で希釈してアクリル系共重合体溶液を得た。得られたアクリル系共重合体溶液の粘度、固形分、T_g、M_w及びM_w/M_nを表1に示す。

【0098】なお表1における単量体の略号は以下のとおりである。

EHA：2-エチルヘキシルアクリレート

BA：ブチルアクリレート

MA：メチルアクリレート

StA：ステアリルアクリレート

MMA：メチルメタクリレート

VAc：酢酸ビニル

AA：アクリル酸

HBA：4-ヒドロキシブチルアクリレート

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

Surf*：反応性界面活性剤「アデカリアソープSE-10N」1-アリル-2-ノニルフェニル-3-ポリオキシエチレン (n=10) 硫酸エステルアンモニウム塩〔旭電化(株)製〕

【0099】

【表1】

表1 アクリル系共重合体の組成及び特性値

項目	単 量 体 組 成					アクリル系共重合体					
	a ₁		a ₂		a ₃	a ₄	溶液の粘度	固形分	Tg	Mw	Mw/Mn
製造No.	EHA	BA	HEA	HBA	AA		(mPa・s)	(重量%)	(℃)	(万)	
製造例 1	96.5	---	---	3.0	0.5	---	760	35.4	-75	53	9.8
製造例 2	---	96.5	---	"	"	---	2700	35.8	-56	56	8.8
製造例 3	69.5	---	---	"	"	MMA 27.0	3900	35.4	-45	56	9.4
製造例 4	---	67.5	---	"	"	MMA 29.0	6600	35.5	-25	57	8.5
製造例 5	96.5	---	---	"	"	---	80	35.2	-75	21	5.5
製造例 6	"	---	---	"	"	---	5400	35.4	-75	98	12.0
製造例 7	99.5	---	---	0	"	---	810	35.6	-76	54	8.7
製造例 8	98.5	---	---	1.0	"	---	790	35.6	-75	53	9.0
製造例 9	92.5	---	---	7.0	"	---	600	35.2	-73	52	10.2
製造例10	96.5	---	3.0	---	"	---	740	35.5	-74	54	9.6
製造例11	97.0	---	---	3.0	0	---	750	35.3	-75	52	9.7
製造例12	94.0	---	---	"	3.0	---	740	35.6	-72	55	10.5
製造例13	54.1	---	---	---	2.7	VAc 43.2	2800	35.1	-36	56	6.8
製造例14	44.0	43.0	5.0	---	---	StA 5.0 Surf* 3.0	1640	35.3	-59	54	7.0

【0100】表面保護フィルム用感圧接着剤組成物の作製

実施例1

アクリル系共重合体(A)として、製造例1のアクリル系共重合体溶液284重量部(共重合体として約100重量部；ヒドロキシル基0.02083当量部+カルボキシル基0.00694当量部；ここで「当量部」とは「重量部」を「q」と読み替えたときの「当量」に相当する値である)を用い、これに脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物(B)として二官能性イソシアネート化合物(b₁)〔商品名：デスモジュールN3400；HMDIウレトジオン型、有効成分100重量%、イソシアネート(NCO)含有量21.8重量%；住化バイエルウレタン(株)製〕(N3400)を1.41重量部(NCO 0.00732当量部)、及び脂肪族ポリイソシアネート化合物(b₂)〔商品名：スミジュールN3300；HMDIトリマー型、有効成分100重量%、NCO含有量21.8重量%；住化バイエルウレタン(株)製〕(N3300)を4.24重量部(NCO 0.0220当量部)添加し、十分に攪拌して光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物の溶液を得た。得られた感圧接着剤組成物は固形分約36.7重量%、粘度780mPa・sであり、アクリル系共重合体(A)の反応性官能基1当量に対して、ポリイソシアネート(B)〔(b₁)+(b₂)〕約1.06当量を含んでおり、二官能性イソシアネート化合物(b₁)と脂肪族ポリイソシアネート化合物(b₂)との当量比〔(b₁)/(b₂)〕は約0.333であった。

【0101】この感圧接着剤組成物を用い、前記の試験用感圧接着シートの作成方法に従って試験用表面保護フィルムを作成し、前記の各種物性試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0102】実施例2～6及び比較例1～2

実施例1において、二官能性イソシアネート化合物(b₁)と脂肪族ポリイソシアネート化合物(b₂)の使用割合を表2に示すように変え、又はこれらポリイソシアネート化合物(b₁)及び(b₂)の何れか一方を用いない以外は実施例

1と同様にして光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物の溶液を得た。得られた感圧接着剤組成物の配合組成、並びにそれらの固形分及び粘度などの特性値を表2に示す。

【0103】この感圧接着剤組成物を用い、前記の試験用感圧接着シートの作成方法に従って試験用表面保護フィルムを作成し、前記の各種物性試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0104】実施例7～8

実施例1において、脂肪族ポリイソシアネート化合物(b₂)として「N3300」を4.24重量部〔NCO 0.0220当量部〕を用いる代わりに、「デュラネート24A-100」〔HMDIビウレット型、有効成分100重量%、NCO含有量23.5重量%；旭化成工業(株)製〕(24A100)を3.93重量部(NCO 0.0220当量部)又は「デスモジュールTPLS2010/1」〔HMDIプレポリマー型、有効成分100重量%、NCO含有量10.9重量%；住化バイエルウレタン(株)製〕(2010/1)を8.48重量部(NCO 0.0220当量部)をそれぞれ用いる以外は実施例1と同様にして光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物の溶液を得た。得られた感圧接着剤組成物の配合組成、並びにそれらの固形分及び粘度などの特性値を表2に示す。

【0105】この感圧接着剤組成物を用い、前記の試験用感圧接着シートの作成方法に従って試験用表面保護フィルムを作成し、前記の各種物性試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0106】実施例9～17及び比較例3～4

実施例1において、アクリル系共重合体(A)として製造例1のアクリル系共重合体溶液を用いる代わりに、製造例2～12の何れかのアクリル系共重合体溶液を用い、製造例8を用いる場合にはアクリル系共重合体(A)の官能基1当量に対してポリイソシアネート化合物(B)の使用量を4.0当量に変え、また製造例9を用いる場合にはアクリル系共重合体(A)の官能基1当量に対してポリイソ

シアネート化合物(B)の使用量を0.5当量に変えることを除いて、それ以外の製造例についてはアクリル系共重合体(A)の官能基の当量に対するポリイソシアネート化合物(B)の当量を変えず、且つ二官能性イソシアネート化合物(b_1)と脂肪族ポリイソシアネート化合物(b_2)との当量比〔(b_1)/(b_2)〕を変えないようにこれらポリイソシアネート化合物の使用量を変える以外は実施例1と同様にして光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物の溶液を得た。得られた感圧接着剤組成物の配合組成、並びにそれらの固形分及び粘度などの特性値を表2に示す。

【0107】この感圧接着剤組成物を用い、前記の試験用感圧接着シートの作成方法に従って試験用表面保護フィルムを作成し、前記の各種物性試験を行った。但し、製造例11を用いた実施例16の試験用感圧接着シートについては、前記試験用感圧接着シートの作成方法のうち、23℃、65%RHで10日間養生を行う代わりに、35℃、65%RHで20日間養生を行った。得られた結果を表3に示す。

【0108】なお表2におけるポリイソシアネート化合物(B)及び比較に用いられるその他の多官能性化合物の略号は以下のとおりである。

*

表2 感圧接着剤組成物の配合組成及びその特性値

項目	アクリル系共重合体 (A)				ポリイソシアネート化合物 (B)								(B) /(A)	感圧接着剤 組成物特性値 固形分 粘度 [重量%] (mPa・s)	
	種類	使用量 (重量部)	官能基 (当量部)	種類	使用量		種類	使用量		(b ₁) (b ₂) (当量比)	(当量比)				
					(重量部)	(当量部)		(重量部)	(当量部)						
実験 No.															
実施例 1	製造例 1	100	0.0273	N3400	1.412	0.00733	N3300	4.24	0.0220	0.333	1.06	36.7	780		
比較例 1	"	"	"	"	5.63	0.0293	---	0	---	---	---	"	750		
実施例 2	"	"	"	"	4.52	0.0234	N3300	1.130	0.00586	4.0	"	"	760		
実施例 3	"	"	"	"	3.77	0.01953	"	1.883	0.00977	2.0	"	"	760		
実施例 4	"	"	"	"	2.82	0.01466	"	2.82	0.01466	1.0	"	"	770		
実施例 5	"	"	"	"	1.883	0.00977	"	3.77	0.01953	0.5	"	"	780		
実施例 6	"	"	"	"	0.269	0.001396	"	5.38	0.0279	0.05	"	"	790		
比較例 2	"	"	"	---	0	0	"	5.65	0.0293	0	"	"	800		
実施例 7	"	"	"	N3400	1.412	0.00733	24A100	3.93	0.0220	0.333	"	36.4	770		
実施例 8	"	"	"	"	"	"	2010/1	8.48	"	"	"	37.4	910		
実施例 9	製造例 2	"	"	"	"	"	N3300	"	"	"	"	37.1	2700		
実施例 10	製造例 3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36.7	3900		
比較例 3	製造例 4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36.8	6500		
実施例 11	製造例 5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36.5	130		
実施例 12	製造例 6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36.7	5350		
比較例 4	製造例 7	"	0.00694	"	0.353	0.001833	"	1.059	0.00550	"	"	36.9	870		
実施例 13	製造例 8	"	0.01389	"	2.68	0.01339	"	8.03	0.0417	"	4.00	36.9	830		
実施例 14	製造例 9	"	0.0556	"	1.338	0.00684	"	4.01	0.0208	"	0.50	36.4	610		
実施例 15	製造例 10	"	0.0328	"	1.668	0.00866	"	5.00	0.0260	"	1.06	36.8	780		
実施例 16	製造例 11	"	0.0208	"	1.059	0.00550	"	3.18	0.01650	"	"	36.6	790		
実施例 17	製造例 12	"	0.0625	"	3.18	0.01630	"	9.53	0.0495	"	"	36.9	780		
比較例 5	製造例 13	"	0.0375	TET-C 3.0 重量部 - 0.03 当量部								0.80	35.8	2780	
比較例 6	製造例 14	"	0.0431	---	0	0	C-L	3.55	0.0112	0	0.259	36.1	1650		

* N3400: 「デスモジュールN3400」HMDIウレトジオン型ポリイソシアネート、有効成分100重量%、NCO含有量21.8重量%〔住化バイエルウレタン(株)製〕

N3300: 「スミジュールN3300」HMDIトリマー型ポリイソシアネート、有効成分100重量%、NCO含有量21.8重量%〔住化バイエルウレタン(株)製〕

24A100: 「デュラネート24A-100」HMDIビウレット型ポリイソシアネート、有効成分100重量%、NCO含有量23.5重量%〔旭化成工業(株)製〕

2010/1: 「デスモジュールTPLS2010/1」HMDIプレポリマー型ポリイソシアネート、有効成分100重量%、NCO含有量10.9重量%〔住化バイエルウレタン(株)製〕

C-L: 「コロネートL」トリレンジイソシアネート・トリメチロールプロパンアダクト、有効成分75重量%、NCO含有量13.2重量%〔日本ポリウレタン(株)製〕

TET-C: 「TETRAD-C」1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、有効成分100重量%、エポキシ当量100〔三菱瓦斯化学(株)製〕

【0109】

【表2】

【0110】

40 【表3】

表3 表面保護フィルムの物性

項目	初期接着力 (N/25mm)		接着力経時変化				オート クレープ特性		耐熱性	
	AG	HC	接着力(N/25mm)		剥離後の表面状態		AG	HC	AG	HC
実験No.			AG	HC	AG	HC				
実施例1	0.11	0.09	0.16	0.17	○	○	○	○	○	○
比較例1	0.13	0.12	0.37	0.43	○	○	○	○	○	○
実施例2	0.12	0.12	0.29	0.30	○	○	○	○	○	○
実施例3	0.12	0.11	0.23	0.25	○	○	○	○	○	○
実施例4	0.12	0.10	0.19	0.22	○	○	○	○	○	○
実施例5	0.11	0.10	0.18	0.18	○	○	○	○	○	○
実施例6	0.11	0.09	0.14	0.14	○	○	○	○	○	○
比較例2	0.11	0.09	0.14	0.13	○	○	△	△	×	×
実施例7	0.12	0.09	0.17	0.15	○	○	○	○	○	○
実施例8	0.11	0.10	0.17	0.16	○	○	○	○	○	○
実施例9	0.16	0.12	0.29	0.26	○	○	○	○	○	○
実施例10	0.22	0.17	0.26	0.25	○	○	○	○	○	○
比較例3	0.40	0.35	0.43	0.29	○	○	×	△	×	×
実施例11	0.18	0.13	0.30	0.29	○	○	○	○	△	○
実施例12	0.10	0.07	0.12	0.10	○	○	○	○	△	○
比較例4	1.36	1.32	1.50	1.55	○	○	×	×	×	×
実施例13	0.13	0.11	0.17	0.16	○	○	○	○	○	○
実施例14	0.09	0.08	0.13	0.13	○	○	○	○	○	○
実施例15	0.12	0.10	0.17	0.17	○	○	○	○	○	○
実施例16	0.15	0.13	0.21	0.20	○	○	○	○	△	○
実施例17	0.07	0.06	0.07	0.07	○	○	○	○	○	○
比較例5	0.17	0.13	0.18	0.20	○	○	×	△	×	×
比較例6	0.22	0.20	0.36	0.36	○	○	○	○	○	○

【0111】

【発明の効果】本発明の光学部材表面保護フィルム用感圧接着剤組成物は、反応性官能基として少なくともヒドロキシル基を含有する、特定ガラス転移温度(T_g)範囲のアクリル系共重合体(A)、及び特定の化学構造式を有する2官能性イソシアネート化合物(b_1)を含む、2種以上の脂肪族イソシアネートに由来するポリイソシアネート化合物(B)を必須成分として含んでなるものである。

【0112】このように構成されることによって本発明の表面保護フィルムは、必須の性質である光学部材の表面保護性及び高度な透明性を有すると共に、例えば、表面にアンチグレア層など微細な凹凸を有する層を設けた偏光板などの光学部材に使用する場合でも、オートクレープ処理やその後の作業上及び使用上の熱履歴を経た後にも、フクレ、トンネリング、ハガレなどの接着剤層欠陥の発生が見られず、さらにこのような光学部材からの*

* 該フィルムの剥離に際しても、該光学部材や液晶セルの配向の乱れや、セルギャップの拡大、液晶セルからの光学部材の剥離などの不都合を生じさせることなく容易に剥離することができる。

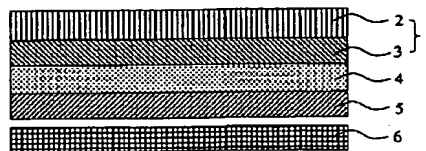
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の感圧接着剤組成物により形成される感圧接着剤層を有する表面保護フィルムで保護された、偏光フィルムの一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 : 表面保護フィルム
- 2 : 表面保護ベースフィルム
- 3 : 感圧接着剤層
- 4 : 光学部材
- 5 : 感圧接着剤層
- 6 : 剥離材

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 上前 昌巳

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社社宅3-204

F ターム(参考) 4J004 AA14 AB01 CA03 CA05 CA06
CC02 FA04 GA01
4J034 AA03 AA04 BA03 DA01 DB03
DB07 DC50 DQ15 HA01 HA06
HA07 HA08 HA13 HB08 HD05
QA03 RA08
4J040 EF181 EF291 EF321 GA07
JA09 JB09 LA01 LA02 NA17